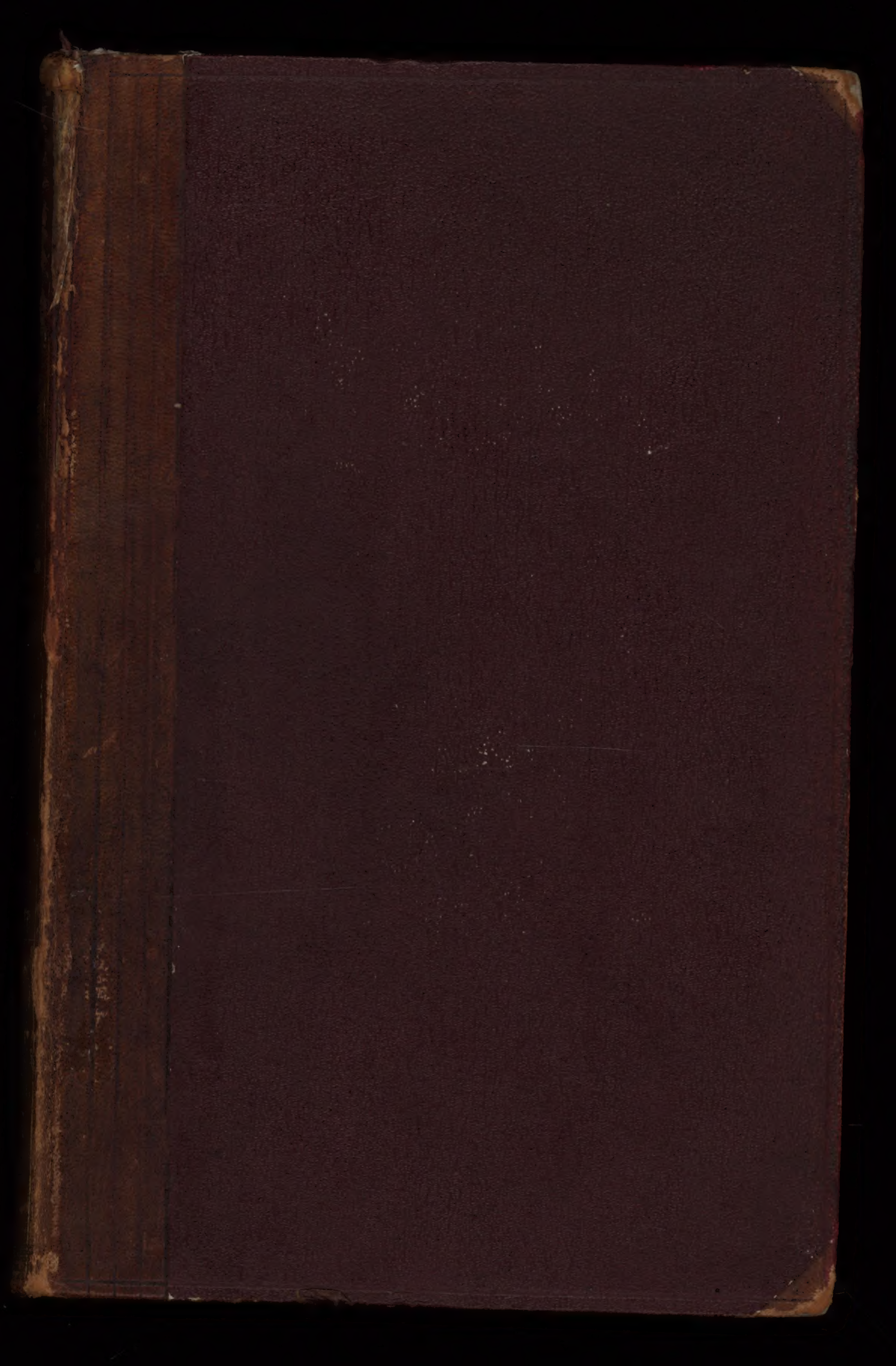



ACQUIRED WITH THE SUPPORT OF THE
RESEARCH LIBRARY COUNCIL
2009
THE GETTY RESEARCH INSTITUTE
THERIAC
ANDRO
MA.

# BIBLIOTHÈQUE

DES

# ARTS INDUSTRIELS

PUBLIÉE SOUS LES AUSPICES

**DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT**

POUR L'INDUSTRIE NATIONALE.

---

## ARTS CHIMIQUES.

*Ouvrage du même Auteur :*

INTRODUCTION

A L'ÉTUDE

DE LA CHIMIE MOLÉCULAIRE.

1859, in-8, avec fig. — Prix : 12 fr.

PARIS. — Imprimerie de BOURGOGNE et MARTINET, rue Jacob, 30.

# TRAITÉ

THÉORIQUE ET PRATIQUE

DE

# L'IMPRESSION

## DES TISSUS,

PAR

**J. PERSOZ,**

Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, professeur-directeur de l'École de pharmacie de la même ville.

---

**OUVRAGE**

AVEC 165 FIGURES ET 429 ÉCHANTILLONS INTERCALÉS DANS LE TEXTE,

ET ACCOMPAGNÉ

**d'un Atlas in-4 de 20 planches.**

---

TOME PREMIER.

PARIS.

VICTOR MASSON,

LIBRAIRE DES SOCIÉTÉS SAVANTES PRÈS LE MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE,

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE ;

**Même maison, chez L. Michelsen, à Leipzig.**

MDCCCXLVI.

*Société d'Encouragement*

*pour l'Industrie Nationale,*

**FONDÉE EN 1802;**

reconnue comme établissement d'utilité publique par ordonnance royale du 21 avril 1824;

RUE DU BAC, 42.

**Séance du 13 mai 1846.**

# RAPPORT

## AU NOM DU COMITÉ DES ARTS CHIMIQUES,

**PAR M. DUMAS,**

Président de la Société,

SUR LE

## TRAITÉ DE L'IMPRESSION DES TISSUS

**DE M. PERSOZ.**

---

La Société d'encouragement avait proposé un prix pour le meilleur traité relatif au blanchiment des tissus et à la fabrication des étoffes peintes. Le concours fut fermé, il y a quelques années, et les mémoires que la Société avait reçus furent jugés.

Aucun de ces mémoires n'ayant paru digne du prix, la Société décerna un encouragement de 2,000 fr. à M. Moisson, et retira ce sujet de prix du concours.

Cependant, un de nos plus habiles chimistes, que des circonstances heureuses avaient prédestiné à entreprendre et à accomplir ce difficile travail, s'y était voué dès l'ouverture du

concours ; et, quoiqu'il fût loin d'être satisfait de son œuvre, quand celui-ci fut fermé et lorsque le sujet de prix fut retiré de nos programmes, il regarda comme un devoir envers la Société de persévérer dans une voie qu'elle lui avait ouverte.

M. Persoz, professeur à la Faculté des sciences de Strasbourg, vous offre aujourd'hui le résultat de ses longues et consciencieuses recherches, qu'il a réunies en quatre beaux volumes, accompagnés d'un atlas de la plus parfaite exécution.

M. Persoz est né dans une fabrique de toiles peintes; il a continué toute sa vie à s'occuper de cette industrie; la fortune l'a placé en Alsace, au centre même de nos fabriques de tissus peints, pour y enseigner la chimie; aucun secours ne lui a donc manqué.

Son ouvrage embrasse toutes les branches de cette industrie variée; partout, comme c'est le droit d'un écrivain qui a tout pratiqué par lui-même, et qui s'appuie de sa propre expérience en toutes choses, son opinion personnelle se fait jour au milieu de renseignements exactement recueillis et d'opinions sagement discutées.

Deux volumes sont consacrés à faire connaître les matières colorantes, la théorie de la teinture et des divers procédés d'impression en couleurs, la nature et l'effet des diverses machines que cette industrie met en usage.

Deux autres volumes renferment l'exposition méthodique de tous les procédés d'impression qui sont mis en pratique sur le coton et sur les étoffes diverses qui en imitent les produits.

A chaque recette se trouve joint un échantillon d'étoffe qui donne au lecteur la fidèle représentation de l'effet que la recette fournit.

Ces échantillons, au nombre de plusieurs centaines, reproduisent les procédés de tous les pays ; car l'Alsace, la Suisse, la Normandie, les environs de Paris, l'Angleterre et l'Écosse ont rivalisé de libéralité envers l'auteur ; les principales fabriques ont mis à sa disposition des pièces de leurs étoffes, qui,

découpées en échantillons, donnent au lecteur des types inappréciables.

Enfin, par des procédés simples, nouveaux et rapides, l'auteur met chaque fabricant en état de définir par lui-même et sans erreur la nature exacte des procédés qui ont servi à produire une couleur sur une étoffe donnée. Ce système d'essai, par son exactitude, sa précision et son importance, fait le plus grand honneur à la sagacité de M. Persoz, et rendra les plus grands services à l'industrie.

La Société a pensé qu'il y avait lieu de décerner à l'auteur de ce remarquable ouvrage une récompense en rapport avec les services qu'il est appelé à rendre, et elle lui a voté une médaille de la valeur de 3,000 fr.

Voulant d'ailleurs témoigner à l'auteur et à l'éditeur, dont le zèle pour la publication de ce bel ouvrage est digne de tout son éloge, une nouvelle preuve de sa haute satisfaction, la Société a décidé qu'elle adoptait ce traité, comme point de départ de la collection dont elle se propose de favoriser la publication. En conséquence, l'éditeur est autorisé à mettre en tête de son ouvrage un faux titre portant les mots suivants : *Bibliothèque des Arts industriels, publiée sous les auspices de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale. Arts chimiques.*

Enfin, la Société décide qu'elle donnera cet ouvrage en prix aux divers contre-maîtres des manufactures de toiles peintes ou de tissus peints qui auront mérité par leurs travaux cette distinction de sa part.

---

A

# MONSIEUR CHEVREUL,

MEMBRE DE L'INSTITUT DE FRANCE, ETC.,

ET A

# MONSIEUR DANIEL KOECHLIN SCHOUC,

Fabricant à Mulhouse.

Hommage de respect et de reconnaissance,

PERSOZ.

# PRÉFACE.

L'industrie de la toile peinte, cette source de tant de fortunes colossales, de la prospérité des contrées où elle a pris naissance, a fait depuis un siècle, grâce aux développements de la physique, de la mécanique et de la chimie, des progrès immenses, mais que celui-là seul a pu suivre, qui de chimiste s'est fait fabricant. Il était en effet difficile à tout autre d'en saisir la clef dans les traités jusqu'alors publiés, et qui tous, exclusivement pratiques, ne présentent qu'une suite de recettes d'une application dont aucune considération scientifique ne précise les circonstances. Notre intention n'est point de diminuer le mérite d'ouvrages consciencieux, tels que ceux de Delormois, d'Hommassel, de Vitalis, de Dingler, de Runge, le Manuel de Tillaye; mais on est forcé de reconnaître que l'élève à ses débuts ne saurait y trouver un guide capable de le diriger dans sa marche, ni le chimiste un ensemble de principes dont il lui soit possible de tirer, au profit de l'art, d'heureuses conséquences.

Cette lacune ne pouvait échapper à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale : aussi s'est-elle fait à plusieurs reprises, et tout dernièrement encore, un devoir d'appeler les hommes compétents à la combler. Il eût été à désirer, sans doute, qu'un de ces fabricants qui joignent à une longue expérience dans leur industrie de profondes connaissances en chimie, un D. Kœchlin, par exemple, un E. Schwartz, un H. Schlumberger, un C. Kœchlin, un Lefèbre, un Loewel, un Colomb, un Steinbach, un Thompson, un Valter Crum, un Mercer, un

Dingler, ou un Leitenberg, eût entrepris cette tâche, que seuls peut-être ils auraient accomplie dignement. A leur défaut, familiarisé dès notre enfance avec les opérations de la toile peinte, et d'ailleurs ayant fait des applications de la chimie à cet art une étude de prédilection, nous avons cru devoir répondre à l'appel de la Société d'encouragement.

Chargé en 1832 par M. le baron Thénard de la partie de son cours relative aux matières colorantes et à leurs applications, nous fîmes au Collége de France, sur cette importante matière, une vingtaine de leçons qui obtinrent quelque succès. Une honorable maison de librairie de Paris nous avait proposé de les publier en un volume; mais, en présence du programme publié par la Société d'encouragement, il y avait quelque chose de plus complet à faire: nous résiliâmes donc sans hésiter un traité avantageux et nous préparâmes les bases du travail qui paraît aujourd'hui. Appelé depuis en Alsace, et initié que nous étions déjà à la connaissance de l'art de la toile peinte, nous avons mis à profit les nombreux mémoires publiés sur cette branche importante de l'industrie nationale, et les précieuses ressources que nous offrait la Société industrielle de Mulhouse, ainsi que plusieurs amis membres de cette société éclairée. Nous avons d'ailleurs été soutenu dans cette longue et laborieuse entreprise, d'un côté, par le désir de consacrer les progrès de cette belle industrie et de contribuer à son développement; d'un autre, par le concours des fabricants les plus distingués de cette riche province.

Qu'on nous permette maintenant quelques mots, tant sur le style de cet ouvrage que sur le plan que nous avons adopté. Aux yeux de quelques personnes, un ouvrage d'art n'a réellement ce caractère qu'autant qu'il est dépouillé de toute expression scientifique, écrit dans les

termes mêmes qui sont consacrés dans les ateliers : nous avons dû tenir compte de ces exigences. C'eût été, sans doute, un non-sens d'employer un autre langage que celui dont se sont servis J.-M. Haussmann et Bartholdi à une époque où la chimie était encore dans son enfance, de nos jours les Valter Crum, les D. Kœchlin, les E. Schwartz, les H. Schlumberger, etc. ; sous ce rapport, d'ailleurs, nos plus illustres chimistes, Berthollet, Chaptal, Chevreul, Dumas, etc., nous présenteraient d'assez beaux modèles à suivre dans les traités spéciaux qu'ils ont publiés ; nous dirons plus, nous aurions cru faire injure, et aux fabricants, et aux jeunes gens qui se préparent par les études les plus sérieuses à le devenir, en nous abstenant de tous les termes de la science qui leur est familière ; mais tout en conservant à ce travail un caractère scientifique, nous nous sommes efforcé de le rendre accessible à toutes les intelligences, et nous sommes d'autant plus rassuré à cet égard qu'aujourd'hui la classe laborieuse, qui a droit à toute notre sollicitude, n'est plus généralement étrangère au mouvement ni au progrès des idées, grâce à tant d'ouvrages composés à son intention par des hommes compétents et dévoués, et parmi lesquels on peut citer le livre si intéressant de M. Girardin sur la chimie appliquée (1). Enfin, si quelque chose peut surtout nous donner la confiance que notre travail sera compris de tous, c'est qu'un homme habile, M. Lelièvre, secrétaire de notre Académie, a bien voulu nous donner un témoignage d'amitié dont nous conserverons le plus doux souvenir, en nous prêtant son concours pendant l'impression de notre ouvrage.

Quant au plan de ce traité, il nous était tracé par l'ordre

(1) Troisième édition, Paris, 1844, 1 vol. in-8 en deux parties, avec figures et échantillons dans le texte.

même des opérations que nous avions à décrire; il n'est que le développement de celui que nous avons suivi, en 1832, au Collége de France, et depuis, avec les jeunes chimistes auxquels nous avons dû faire connaître les principes de cette importante industrie.

Il est peu d'arts qui réclament des études aussi variées et aussi sérieuses que celui de la toile peinte. En effet, le fabricant doit être initié à bien des connaissances préliminaires. L'histoire des drogues simples lui facilite la connaissance des matières premières qu'il emploie chaque jour. La physique, par les principes de l'hydrostatique, de la chaleur, de la météorologie, de l'optique même, lui apprend à utiliser avec avantage la force naturelle dont il dispose, à développer avec économie celle qu'il est dans le cas d'emprunter au combustible, à perfectionner ses moyens de chauffage, à tenir compte de l'influence des variations atmosphériques sur les opérations, à calculer les effets du contraste des couleurs.

Il trouve dans la mécanique les moyens d'améliorer ses machines, ou du moins d'apprécier et de s'approprier les perfectionnements qui, depuis quelques années, ont fait faire de si grands pas à l'impression.

La chimie, enfin, le met à même non seulement de se rendre compte de la pureté et de la valeur des matières premières qui lui sont nécessaires, mais encore de suivre les réactions occultes qui s'opèrent journellement dans les diverses opérations, de régulariser ces dernières, et de profiter de toutes les découvertes qu'enregistre la science.

Le fabricant doit donc posséder à fond ces sciences diverses qui constituent, avec les connaissances administratives et commerciales, et le goût dans le choix des dessins, les préliminaires de la fabrication proprement dite ; mais notre plan ne comportait pas plus la compilation d'ouges d'histoire naturelle, de physique, de mécanique, etc.,

que la composition d'un traité de chimie. De quelle utilité, en effet, eût pu être ce traité en présence des ouvrages si consciencieux et si complets de MM. Thénard et Dumas en France, Berzélius, Mitscherlich, Liebig et Graham à l'étranger? Nous nous sommes donc borné à passer en revue tous les corps dont on fait usage dans les établissements de toiles peintes, et à les examiner seulement sous le triple rapport des caractères chimiques qui en constatent la pureté, des moyens de les doser, et des principes de leurs applications. Des deux parties que nous avons consacrées à cette étude, l'une, divisée en vingt-six chapitres, traite des substances du règne minéral; l'autre en six, des matières premières qui fournissent les corps organisés.

Dans la première, nous avons exposé aussi succinctement que possible les caractères particuliers de chaque substance inorganique; les procédés les plus convenables à leur préparation quand elles doivent être obtenues dans les laboratoires, à leur dosage, c'est-à-dire aux méthodes d'évaluations des *divers combustibles* du chlore (chlorométrie), des acides (acidimétrie). des alcalis (alcalimétrie); enfin, les applications qu'on en a faites et qu'on peut en faire, et les principes sur lesquels reposent ces applications.

Dans la seconde, nous avons donné plus d'étendue aux notions chimiques, en isolant ou groupant à dessein les substances organiques au point de vue des différences ou des similitudes qu'elles présentent dans leurs applications. Sous ce rapport, nous avons dû soigneusement distinguer l'acide acétique, dont le rôle n'est comparable qu'à celui de l'eau et de l'acide carbonique (1), des acides tartrique, citrique et oxalique; nous avons dû distinguer aussi ces derniers, des acides gallique et tannique, qui ne sont dans certains cas que de véritables acides, dans d'autres

(1) *Voyez* notre *Introduction à l'étude de la chimie*, Strasbourg. 1839.

que de véritables matières colorantes. Si nous sommes entré dans quelques développements quant à ces deux derniers, c'est parce qu'il nous a semblé qu'en raisonnant par induction, et en procédant par voie d'analogie, on pourrait arriver à faire application des propriétés que nous leur avons reconnues à des corps qui sont évidemment leurs congénères quand on les envisage du même point de vue.

En parlant des matières neutres, des fécules, des gommes, des ligneux, nous avons exposé sur les gommes artificielles, ainsi que sur les causes d'altération des fibres textiles, quelques considérations qui ne seront peut-être pas sans utilité. Il existe un grand nombre de corps gras; si nous les avions pris un à un pour les suivre dans leurs transformations, un volume eût à peine suffi à cette étude; nous avons cherché la forme la plus convenable pour en faire connaître en abrégé la nomenclature, les principes immédiats et les modes de transformation : des tableaux nous ont paru parler assez clairement aux yeux pour nous dispenser de tout développement ultérieur. Du reste, à l'occasion de ces corps, nous avons formulé, touchant l'action de l'acide sulfurique sur les matières organiques, des règles dont nous avons constaté l'exactitude dans nos cours depuis 1837.

Les matières colorantes demandaient une attention particulière.

Dans le but d'établir des principes généraux dont les applications auxquelles ces substances donnent lieu découlassent, pour ainsi dire, d'elles-mêmes, nous les avons envisagées sous une double face : nous avons précisé d'abord les circonstances dans lesquelles elles s'altèrent, en présence de la chaleur et de la lumière, et à ce sujet nous n'avons eu qu'à reproduire les travaux de MM. Gay-Lussac et Thénard, ceux de M. Chevreul sur les modifications que leur font éprouver ces fluides dans les divers

milieux, et établi quant aux autres agents qui peuvent les impressionner, qu'ils interviennent ou non dans les opérations de la teinture et de l'impression, des catégories basées sur l'identité de leurs propriétés. C'est ainsi que nous avons formé un groupe des corps oxidants qui développent ou détruisent les principes colorants en présence desquels ils se trouvent, un autre groupe des corps hydrogénants qui les réduisent, un autre des acides qui les influencent toujours plus ou moins, un quatrième des oxides qui s'y combinent tantôt purement et simplement, tantôt après en avoir préalablement déterminé l'oxidation ; nous les avons ensuite étudiés isolément, tant à l'état de principes immédiats purs qu'à celui de matières premières, et nous avons dû en faire connaître, comme pour les substances du règne inorganique, les caractères, les divers moyens d'évaluation et d'extraction. Il va sans dire que, sous ce triple rapport, la garance, l'indigo, la cochenille, qui, représentant des valeurs considérables, offrent tant d'encouragement à la fraude, ont été traités avec tous les développements qu'ils méritent.

Telles sont en résumé les matières du premier volume, dont le plan et la distribution ne peuvent convenir qu'à un ouvrage tout pratique. Abordant alors la fabrication proprement dite, nous l'avons examinée : 1° sous un point de vue général; 2° sous un point de vue particulier. Dans la première de ces deux parties, ont été passées successivement en revue toutes les opérations chimiques et mécaniques dont se compose la fabrication, celles du blanchiment des diverses fibres textiles, les procédés les plus rationnels et les plus économiques pour les réaliser, et les divers modes de séchage et de chauffage.

A la suite de ces préliminaires se présentait naturellement la question, qui domine tout notre travail, de *la cause de l'adhérence des matières colorantes aux tissus.*

Tandis que les uns rattachent cette adhérence à une cause purement physique et mécanique, les autres la rapportent à une action chimique. La première de ces hypothèses, abandonnée depuis la renaissance de la chimie, semblait devoir l'être pour toujours ; reprise dans ces derniers temps par l'un des fabricants les plus distingués d'Angleterre, nous avons dû la discuter à fond et démontrer par des faits puisés dans les opérations mêmes de la toile peinte, l'impossibilité d'admettre la théorie d'Apligny.

Nous avons donné ensuite une définition des mordants, dont le rôle est si important dans la fabrication de l'indienne proprement dite, et distingué les composés salins, qui jouissent par eux-mêmes de la propriété d'attirer les matières colorantes, de ceux qui ne l'acquièrent que par l'intervention d'autres agents, parce que de la solution de ces questions dépend le succès des opérations fondamentales de la fixation, du bousage et du garançage.

Tout en nous gardant d'approfondir la question capitale de la composition des dessins, nous avons fait voir combien il importe au fabricant de se familiariser avec les principes du contraste des couleurs, et à l'aide de quelques tableaux que nous devons à l'obligeance de M. D. Dollfus-Ausset, et à celle de M. Silbermann, imprimeur de cette ville, nous croyons avoir fait ressortir toute l'utilité que le fabricant peut retirer des beaux travaux de M. Chevreul sur cette partie de la physique appliquée.

A la nomenclature des étoffes imprimées qu'on trouve dans plusieurs ouvrages, et qui n'est basée que sur l'origine des tissus ou sur les caprices de la mode, nous en avons substitué une qui nous semble reposer sur le principe même de la fabrication ; si elle est fondée en raison, comme nous aimons à le penser, en se perfectionnant avec le temps, elle permettra d'introduire plus de précision dans le langage.

M. D. Dollfus-Ausset a composé depuis longtemps une classification des formes, dont il a bien voulu nous donner le tableau ; nous avons jugé utile de la mettre sous les yeux du lecteur, qui pourra ainsi se faire par avance une idée de l'intérêt que doit offrir l'ouvrage qu'élabore en ce moment ce fabricant distingué.

La gravure, les machines à imprimer, ont aussi trouvé leur place dans ces généralités ; nous avons cherché à en faire comprendre l'influence sur les résultats de la fabrication de l'indienne.

Enfin, après avoir traité des divers modes d'impression et des machines qu'ils exigent, nous nous sommes occupé de l'impression dans ses rapports avec ces machines, avec les couleurs, avec les agents en présence desquels elle s'opère, puis des opérations qui assurent la prospérité des établissements : nous voulons parler de *l'épaississage des couleurs*, *de la fixation des mordants*, *du bousage*, *du garançage et de l'avivage.*

De ces généralités, qui forment la matière du second volume, nous avons passé à la fabrication en particulier. Deux voies s'offraient ici à nous : nous pouvions ou prendre une matière colorante pour point de départ, et l'examiner successivement dans tous les genres simples et composés auxquels elle est susceptible de donner naissance, ou, après avoir étudié les différents *genres* élémentaires qu'engendrent les diverses substances tinctoriales, soit par teinture, soit par application, soit par vaporisage et que nous désignons sous le nom de :

Fonds unis ;
Fonds unis avec impression blanc réserve sous fond ;
Fonds unis avec impression blanc enlevage sur fond ;
Fonds blancs avec impression dans telle ou telle couleur ;

arriver par leur combinaison à tous les genres composés. Cette dernière marche nous a semblé plus claire et, par

conséquent, à la portée du plus grand nombre des lecteurs. Nous avons donc d'abord exposé les procédés de fixation qui conviennent à chacune des matières colorantes prises individuellement, puis alors seulement abordé la fabrication des genres composés, où plusieurs couleurs interviennent à la fois, et qui n'est jamais que la combinaison de deux ou plusieurs genres élémentaires.

Pour faciliter l'intelligence de nos explications, suivant l'exemple que nous ont donné Laboulay, directeur des Gobelins, et MM. Runge et Girardin, nous les avons toujours appuyées, autant que possible, d'échantillons choisis de manière à représenter et à faire saisir, d'après la méthode de l'illustre professeur du Collége de France, notre ancien maître, les phases les plus importantes des différentes opérations. Nous regrettons de n'avoir pu en réunir une série sur laquelle il n'eût pas été sans intérêt et sans utilité de suivre les diverses applications d'un dessin au point de vue de la décomposition de la gravure et de l'arrivée des couleurs sur l'étoffe ; mais, outre les difficultés de nous la procurer, cette augmentation de dépenses eût trop élevé le prix de cet ouvrage tout en retardant sa publication.

Si nous avons donné la composition d'un grand nombre de mordants et de couleurs, ce n'est pas qu'un fabricant expérimenté, qui est fixé sur la nature des eaux qui sont à sa portée, et qui est sûr d'ailleurs de ses moyens de séchage, de bousage, etc., ait besoin de connaître tous les mordants d'alumine et de fer que nous avons mentionnés, ou qu'il ne puisse facilement, à l'aide du travail de M. D. Kœchlin, composer tous ceux dont il aurait besoin ; mais comme une grande partie de nos lecteurs pourraient ne pas savoir faire par eux-mêmes l'application des principes que nous avons développés, nous avons dû réunir un assez grand nombre de ces préparations pour qu'ils y puissent toujours trouver celles qui leur conviennent.

A la suite de la fabrication des genres simples et composés, nous avons consacré à celle des genres conversion deux chapitres, où nous examinons quels sont les moyens dont le fabricant dispose pour métamorphoser les traits d'un dessin de telle nuance en telle autre. C'est un genre d'impression qui ne fait pour ainsi dire que de naître et auquel les jeunes chimistes ne manqueront pas de faire faire de rapides progrès.

En terminant, dans l'intérêt du fabricant, du marchand, du consommateur et du légiste, nous avons fait connaître les méthodes à l'aide desquelles on parvient à constater la nature des couleurs déposées sur une étoffe. Le premier est tous les jours appelé à se rendre compte de la nature de ces couleurs, soit pour comprendre la fabrication d'un échantillon, soit pour arriver à l'imitation d'une nuance par la connaissance de sa constitution intime ; le second doit désirer de ne vendre que des étoffes dont il puisse garantir la solidité des teintes ; le troisième, de ne pas être victime de sa bonne foi, de n'acheter jamais qu'à bon escient; le dernier, enfin, de pouvoir toujours se prononcer dans des cas médico-légaux sur la nature de certaines taches.

Arrivé au terme de ce long ouvrage, nous aurions aimé à le compléter en traçant dans cette préface l'historique de l'impression des tissus. Il n'y a pas longtemps, nous espérions encore pouvoir signaler les divers lieux où elle a pris naissance, donner les noms de ceux qui l'ont introduite dans les diverses contrées de l'Europe, ou qui, comme fabricants, dessinateurs, graveurs, mécaniciens ou coloristes, ont contribué à l'amener au point de perfection où elle est parvenue de nos jours. Il nous aurait été doux, c'eût été un ample dédommagement de toutes nos veilles, de rendre justice à chacun en enregistrant les découvertes des fabricants de tous

les pays, comme la Société industrielle de Mulhouse a consigné dans sa *Statistique* celles qui ont été réalisées en Alsace, et les noms de leurs auteurs; nos matériaux étaient prêts, lorsque des renseignements contradictoires, émanés de sources également respectables, sont venus jeter des doutes dans notre esprit. Quand il s'agit d'intérêts personnels et de noms propres, on ne saurait apporter trop de réserve à l'appréciation de documents destinés à constater des droits. Il nous a donc paru sage de différer cette publication et de faire un appel à tous ceux qui, animés du désir de rendre hommage à la vérité, voudront bien nous aider de leurs lumières dans cet ouvrage d'impartialité.

Nous ne nous dissimulons pas les difficultés d'une telle tâche. Auteur d'une découverte que son intérêt lui commande tout d'abord de dissimuler, un fabricant n'en réclame d'ordinaire l'honneur qu'au moment où les heureux efforts d'un concurrent vont lui en disputer les avantages. C'est alors que les avis se partagent, et trop souvent l'opinion publique se déclare contre celui en faveur duquel elle devrait se prononcer. Nous ne connaissons qu'un moyen sûr et incontestable d'établir la priorité d'une découverte dans l'impression, c'est d'extraire, des livres *dormants* des divers établissements, les échantillons de même espèce, d'en comparer les dates, les degrés de perfectionnement, et de les contrôler l'un par l'autre. Quant aux noms plus ou moins arbitraires dont on se sert pour qualifier les différents genres, ils ne sauraient offrir un moyen sûr de déterminer la date de leur création. L'auteur, en effet, qui a rattaché la découverte des fonds verts, impression blanc enlevage, à l'époque du *siége d'Anvers*, parce que les étoffes de ce genre, fabriquées à cette époque, portaient le nom du général *Chassé*, s'est mépris doublement : il a donné à penser que cette invention aurait été faite en

France ou en Belgique, en 1832, tandis qu'elle nous vient d'Angleterre et remonte à 1827. En partant de ce principe, le genre *Robin des bois* (fond rouge avec impression noir), qui a eu tant de succès, aurait pris naissance en 1824 et 1825, et cependant il était exécuté plus de douze ans *auparavant* sous une autre dénomination. Mais, pour procéder ainsi, le concours de tous les fabricants nous est indispensable, et pour les mettre à même de répondre à notre appel, nous croyons devoir donner ici un léger aperçu du cadre que nous nous sommes tracé et que nous nous empresserons de remplir ou de modifier, d'après les renseignements authentiques qui nous parviendront.

L'industrie de la toile peinte nous vient de l'Orient, où elle s'exerce depuis des siècles sans avoir fait aucun progrès, puisque les procédés quelle emploie sont encore ceux qu'a décrits Pline l'ancien, ainsi que le constate, outre plusieurs publications plus ou moins anciennes, une notice intéressante et détaillée sur les impressions exécutées par les Malais, que nous tenons de l'obligeance d'un naturaliste qui a longtemps séjourné dans l'Inde, M. Diard.

Les Portugais, qui découvrirent les Indes, n'en firent connaître à l'Europe que les produits; il était réservé à un peuple plus industrieux, les Hollandais, d'y importer les procédés de leur fabrication. Cette industrie n'eut d'abord qu'une fort mince importance. L'intérêt de ces nouveaux conquérants et les caprices de la mode ne pouvaient que retarder encore longtemps l'essor d'un art où tout était à créer, lorsque la nécessité, cette mère de toutes les industries, vint changer l'état des choses. A l'époque des troubles religieux dont la France a été le théâtre, forcée de fuir sa patrie et de se créer à l'étranger de nouveaux moyens d'existence, une population active autant qu'in-

telligente, en fécondant par un travail opiniâtre les germes d'industries jusqu'alors trop négligées, ouvrit, pour elle-même et pour ceux qui l'avaient accueillie, de nouvelles sources de richesses et de prospérité. Les premiers qui quittèrent la France se rendirent en Hollande ; là, étroitement liés par les liens de l'infortune, s'entr'aidant les uns les autres, ils s'appliquèrent avec succès à la toile peinte, et paraissent l'avoir exportée de ce pays dans les deux contrées où elle avait déjà pris un certain développement au commencement du XVIIIe siècle. Selon M. Thompson, en effet, c'est un réfugié français qui établit la première fabrique à Richmond, sur la Tamise, en 1690, et, d'autre part, il est incontestable que ce fut aussi un réfugié français qui introduisit cette industrie en Suisse, à la fin du XVIIe siècle. Cet émigré, qui portait le nom de Jacques Deluze, était natif de la Saintonge ; il se rendit dans le canton de Neuchâtel en 1689, et, grâce à une persévérance soutenue, à une activité rare, triomphant des difficultés qui l'entouraient, il se vit en quelques années obligé, par les développements successifs de son industrie, à changer trois fois de localités. En 1750, son fils était à la tête d'un des établissements les plus considérables du continent. Le grand nombre d'ouvriers qu'il employait, la fortune immense qu'il acquit tout en faisant régner l'abondance autour de lui, appelèrent l'attention et créèrent bientôt à la fabrique du Bied plusieurs concurrents. De ces nouveaux fabricants, les uns s'établirent à peu de distance, d'autres passèrent en Allemagne, en Portugal, en France même, et y réalisèrent en peu d'années d'énormes bénéfices. Oberkampf lui-même reconnaissait avoir appris à Neuchâtel tout ce qu'il savait de la toile peinte, et la statistique de la Société industrielle de Mulhouse nous apprend que les fabricants d'indiennes, en Alsace, ne fi-

rent de véritables progrès qu'à partir du moment où ils s'entourèrent d'imprimeurs et de graveurs de Neuchâtel et de Genève (1746).

Il règne plus d'incertitude sur l'époque à laquelle cette industrie prit pied en Allemagne. D'après Donnendorf (*Histoire des découvertes.* Leipsig, 1817, t. II, p. 232), en 1523, on imitait déjà, à Augsbourg, sur futaine, les produits de l'Inde ; mais il est probable que ce n'étaient que des peintures à l'huile, puisque, de l'aveu du même auteur, ce n'est qu'en 1698 que fut accordé à Neuhofer le privilége de teindre en garance les tissus imprimés. Enfin, comme Jean Henry, baron de Schüle, qui passe généralement pour le créateur de cette industrie en Allemagne, n'obtint qu'en 1750 l'autorisation d'établir une manufacture d'indiennes à Augsbourg, on est forcé d'en conclure que cette industrie était loin d'avoir reçu alors, au-delà du Rhin, le développement auquel elle était arrivée, avant cette époque, dans les maisons Deluze, Dupasquier et Pourtalès à Neuchâtel.

L'art d'imprimer les tissus se perfectionna peu à peu dans le courant du XVIII$^{e}$ siècle.

A la gravure sur bois, qui remplaça insensiblement le pinceau, vint bientôt s'associer la gravure en taille-douce, et la découverte de quelques nouvelles couleurs d'enluminage permit au fabricant de multiplier et de varier les effets de ses dessins. Vers la fin du même siècle, un homme d'un véritable génie et d'une incroyable activité, Pourtalès, petit-fils d'un Français réfugié et allié de Deluze, donna une puissante impulsion à cette industrie, en en répandant les produits sur tous les points accessibles au commerce. On travaillait pour lui en Angleterre, en Suisse, en France, en Allemagne. L'élan était donné. Bientôt J.-M. Haussmann d'un côté et un Anglais d'un

autre, trouvèrent dans l'action des acides sur les oxides ou mordants les moyens de réaliser des dessins blancs sur fonds diversement colorés; puis vint l'admirable invention des machines à imprimer d'une manière continue, que l'on doit à l'Angleterre, d'où elles ne tardent pas à passer en France, en Suisse et enfin dans tous les pays industriels, malgré les peines sévères auxquelles s'exposaient ceux qui en exportaient les plans à l'étranger.

A ce sujet, on ne lira pas sans intérêt l'extrait ci-après d'une lettre (1) que M. Dollfus-Gontard adressa, il y a quelques années, à M. Huguenin-Cornetz, de Mulhouse; on y verra d'ailleurs les services qu'un modeste ouvrier,

(1) «C'est M. Oberkampf, de Jouy, qui a exploité le premier, en France, l'impression au rouleau, dont il dut toutes les machines à un mécanicien anglais (M. Handrès), qui resta quinze ou dix-huit années attaché à son établissement. Je crois être certain que c'est en 1800 que parurent les premiers produits de cette impression. En 1801, 2, 3, 4, 5 et 6, l'exploitation en fut immense, quoiqu'elle se bornât à l'article mignonnettes; un rouleau dessin petit œuf, à fond tout simple, a imprimé à lui seul plus de 25,000 pièces. Telles étaient la vogue et la réputation de la maison de Jouy sous ce rapport, que les principales maisons du midi, qui se trouvaient alors à Montpellier, mais qui depuis ont cessé d'exister, contractèrent avec elle plusieurs marchés de 5,000 à 8,000 pièces. Ces maisons faisaient imprimer des masses de *guinées salem-purès* et d'autres toiles ordinaires de l'Inde, dont elles payèrent la façon durant six ans à 1 fr. 60 c. les 1,200 millimètres. Ce prix était d'autant plus exorbitant qu'il ne s'agissait que d'une *seule* couleur, et que les deux tiers des pièces s'imprimaient en gros violet, l'autre tiers seulement en bleu faïencé et rouge: aussi la *fortune colossale* de cette maison datet-elle en grande partie de cette époque. Nous devons ajouter à l'honneur de la mémoire de M. Oberkampf qu'il en fit part à tous ses aides, particulièrement à M. James Pétineau, son beau-frère, et à ses six neveux, MM. Vidmer, qu'il éleva chez lui, et dont il soigna l'éducation. Entre autres particularités, je tiens du beau-frère et neveu de M. Oberkampf, M. Vidmer l'aîné, qui à cette époque dirigeait la fabrique, qu'il imprima dans une seule année 64,000 pièces au rouleau à une couleur: aussi ai-je eu connaissance d'inventaires de 800,000 francs de bénéfice, quoi-

homme de génie, M. Lefèvre, a rendus sous ce rapport à l'industrie française, à une époque où toutes relations avec l'Angleterre étaient interdites. Nous n'entreprendrons pas d'examiner ici en détail l'influence de cette dernière découverte sur toutes les branches d'industrie qui se lient à l'impression des tissus ; on comprend, du reste, qu'elle a dû provoquer tout d'abord l'établissement de nouvelles filatures, de nouveaux tissages, de nouvelles blanchisseries, de nouvelles fabriques de produits nécessaires à l'impression de la toile peinte, réagir sur la gravure en faisant de cet art une véritable industrie, et sur les procédés jusqu'alors connus du blanchiment et de l'avivage des

---

que pourtant les frais fussent considérables dans cette maison, où tout ce qui regardait la fabrication se traitait en grand.

» Il est à remarquer que les progrès de la gravure furent très lents, à raison même de sa grande vogue, qui dispensait le fabricant d'en varier le développement; j'ai vu des dessins dont les rouleaux gravés à la *main* avaient demandé six, huit, dix mois et plus.

» Un si immense succès devait naturellement réveiller l'attention de toutes les autres fabriques, mais particulièrement de celles du voisinage. Un sieur Ebingre, fabricant d'indienne, établi à Saint-Denis, ancien employé de la manufacture de M. Oberkampf, se mit en rapport avec un serrurier mécanicien nommé Lefèvre, qui jusqu'alors n'avait confectionné que des lits de fer et fourni quelques cylindres aux fabriques des environs de Paris, et ne tarda pas à susciter une concurrence à Jouy. Ce Lefèvre, aidé des renseignements qu'Ebingre lui procura par les anciens amis et les rapports qu'il avait conservés dans l'important établissement dont il était sorti, et stimulé d'ailleurs par son génie, seconda avec une ardeur peu commune les vues de son associé, qu'il mit de 1802 à 1803 à même d'imprimer au rouleau, mais qui, ne pouvant s'entendre avec lui, ne produisit jamais rien de bon; son établissement, continué quelque temps par son fils, est tombé depuis bien des années. Quant à Lefèvre, qui était parvenu non seulement à construire les machines à imprimer, mais encore, ce qui était plus difficile, à graver les rouleaux, son entrée dans la carrière date de cette époque. Malheureusement, aveuglé par un aussi grand succès, il crut que son génie ne pouvait rencontrer d'obstacles, et il succomba au premier

couleurs garancées, dont il devint indispensable d'activer la marche pour répondre aux besoins. C'est à la chimie qu'on demanda la solution de ce dernier problème ; mais là ne devait pas se borner son rôle : deux nouvelles découvertes suivirent bientôt, celle des lapis, celle des fonds avec enlevage blanc à la cuve décolorante, et un grand nombre de genres nouveaux parurent durant cette période, qui s'est prolongée jusqu'au moment où les procédés de fixation des couleurs à la vapeur ont pris naissance, et où Perrot, en découvrant la merveilleuse machine qui porte

---

échec par excès d'amour-propre, comme M. Vidmer l'aîné. C'est un fait assurément digne de remarque, que l'introducteur de l'impression au rouleau en France, ainsi que son propagateur, n'aient pu consentir à vivre du moment que leur ambition trouva des bornes, ou qu'ils se virent surpassés dans leur industrie.

» Dès la fin de 1803, Lefèvre avait monté le rouleau de Vesserling, et toute l'industrie sait le parti qu'en a tiré la maison Gros, Davillier et compagnie.

» C'est aussi Lefèvre qui, en 1804, quinze ou dix-huit mois après l'établissement de ma fabrique, a monté mon rouleau à Bièvre. Lié depuis cette époque avec lui, je l'ai vu peu de jours avant sa triste fin, que rien ne pouvait me faire présager, bien que je me rappelle l'avoir trouvé un peu soucieux.

» Peu après avoir monté mon rouleau, Lefèvre en établit un quatrième en 1805, dans la fabrique, fermée depuis plusieurs années, de M. Baron neveu, à Beauvais, et successivement depuis cette époque il travailla pour tant de fabricants de Rouen et de Suisse, que je ne saurais en citer tous les noms; cependant, si je ne me trompe, la maison Dollfus et compagnie fut la cinquième à laquelle il fournit une machine à imprimer au rouleau avec les cylindres gravés.

» Je crois pouvoir dire qu'après celle de Jouy, c'est ma maison qui a commencé à graver des rouleaux. Dans le principe, et pendant assez longtemps, tous nos poinçons étaient faits à la lime, et nous avons produit d'assez jolis dessins par ce moyen. Si M. Huguenin veut se rappeler notre petite et frêle machine à graver, qui fonctionnait avec avantage il y plus de trente-quatre ans, il ne mettra pas en doute cette assertion. »

son nom, a ouvert à l'impression des tissus une carrière nouvelle dont il serait téméraire de vouloir fixer les limites...

Ici finit la tâche que nous nous sommes imposée. Puisse l'ouvrage que nous présentons au public être accueilli de lui avec quelque intérêt! Ainsi serions-nous assuré de n'avoir pas tout-à-fait manqué le but que nous nous sommes proposé, celui d'être utile; ce serait pour nous une douce récompense de toutes les peines qu'il nous a coûtées.

Quoi qu'il en doive être, nous n'avons eu qu'à nous louer du concours qu'ont prêté à ce travail des fabricants aussi distingués par leurs connaissances que par le rang qu'ils occupent dans l'industrie; nous avons dû à l'obligeance de MM. Kœchlin-Schouc, Huguenin-Ducommun, Witz-Kœnig, J. Fries, J. Schlumberger jeune, B. Haussmann, Pélissier, D. Dollfus-Ausset, E. Schwartz, Eck Leber de notre Alsace, Verdan père et fils de Neuchâtel en Suisse, des notes précieuses, à celle de ces mêmes fabricants et de MM. Baumgartner de Middleton, Thompson de Primerose, Graham de la maison Thomas Hoyle de Manchester, Dupasquier de Cortaillod, Kœchlin Ziegler, Trumpy de Schwanden, Gastard de Colmar, Hy Schlumberger, G. Steinbach, N. Hoffer de Mulhouse, Jacob de Saint-Pierre, Depoully de Puteau, Girardin et Grelley de Rouen, la plupart des échantillons dont nous avons eu besoin; qu'ils veuillent bien recevoir ici l'expression de notre vive et sincère reconnaissance.

Qu'on nous permette aussi d'adresser à notre éditeur, M. Victor Masson, par les soins duquel ce Traité va paraître, nos justes remerciements. Les fautes typographiques qui peuvent s'y être glissées sont le résultat inévitable de notre éloignement du lieu où il a été imprimé, et non du défaut

d'un zèle qui ne s'est pas démenti un instant ; M. Victor Masson n'a d'ailleurs reculé devant aucun sacrifice pour que cet ouvrage répondît à sa destination. On est heureux de rencontrer de nos jours tant de dévouement uni à tant de désintéressement.

Strasbourg, ce 10 avril 1846.

---

# TABLE ALPHABÉTIQUE.

## A

## D

G

## J

## M

N

## S

## T

U



V

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE.

# ABRÉVIATIONS.

Dans le cours de cet ouvrage, nous avons employé quelques abréviations dont nous donnons ici la valeur :

C. C. = Tissu chaîne coton (mi-laine).
S. = Soie.
L. = Laine.
R. = Impression au rouleau.
M. = — à la main.
P. = — à la perrotine.
C. C. R. = Couleurs (ponceau, bleu, etc.) pour chaîne coton au rouleau.
L. R. = Couleurs (brun, bleu, noir, etc.) pour laine au rouleau.
S. M. = Couleur (noir, bleu, etc.) pour soie à la main.

# ERRATÀ.

## TOME PREMIER.

| Pages. | Lignes. | | | |
|---|---|---|---|---|
| 22 | 5 | il a suffi ; | *lisez* | il suffit. |
| 119 | 7 | (voyez le *Bleu faïencé et bousage*); cette indication devait se trouver à la ligne 14. | | |
| 124 | 27 | Descroisilles ; | *lisez :* | Descroizilles. |
| 209 | 21 | st‴; | — | sb‴. |
| 242 | | *ajoutez :* Ce que nous avons dit de la non-altération des sels auriques par l'acide tartrique n'est vrai qu'autant que le sel aurique est à un certain degré de saturation ; par conséquent cette réaction doit être considérée comme infidèle. | | |
| 251 | 6 | l'acide potassique ; | *lisez :* | l'oxide potassique. |
| 277 | 6 | $= 2F^2 6^3$ ; | — | $= 2Fe^2O^3$. |
| 281 | 8 | l'acide plombique ; | — | l'acétate plombique. |
| 284 | 7 | renferme, avec une matière azotée, la noix de galle, etc. ; | — | renferme, comme la noix de galle, une matière azotée, etc. |
| 323 | 2 | substance fluide de la graisse ; | — | substance grasse fluide de la laine. |

| Pages. | Lignes. | | | |
|---|---|---|---|---|
| 354 | 21 | Les dissolutions salines qui sont à base potassique, etc.; | *lisez :* | Les dissolutions salines autres que celles à base potassique, etc. |
| 370 | 28 | et de la lumière colorante sur les matières, etc.; | — | et de la lumière sur les matières colorantes. |
| 389 | 5 | av. demi-basses, | — | bases. |
| 397 | 5 | insoluble à chaud. Le même acide, etc.; | — | insoluble. A chaud, le même acide. |

## TOME DEUXIÈME.

| Pages. | Lignes. | | | |
|---|---|---|---|---|
| 410 | 28 | l'emploi ; | *lisez :* | l'empois. |
| 475 | 25 | alumine ; | — | albumine. |
| 479 | 2 | albumine ; | — | alumine. |
| 268 | 29 | pentographe ; | — | pantographe. |
| 504 | 53 | carbonate et magnésique; | — | carbonate magnésique. |
| 522 | 16 | à cet usage. Dans son établissement ; | — | à cet usage, dans son établissement. |
| 362 | 30 | pour régler le mouvement de chacun d'eux ; | — | pour compenser les irrégularités de mouvement. |
| 54 | 26 | qu'il nommait acide corps; | — | corps qu'il nommait acide. |

## TOME TROISIÈME.

| Pages. | Lignes. | | | |
|---|---|---|---|---|
| 44 | 21 | fond blanc ; | *lisez :* | fond bleu. |
| 63 | 12 | chlorure ammoniaque ; | — | chlorure ammonique. |
| 74 | 13 | oxidé ; | — | désoxidé. |
| 74 | 28 | à un précipité d'indigo ; | — | à en précipiter l'indigo. |
| 145 | *titre* | plombique | — | manganique. |

## TOME QUATRIÈME.

| Pages. | Lignes. | | | |
|---|---|---|---|---|
| 391 | 9 | chlorure stannique | *lisez :* | chlorure stanneux. |
| 505 | | Ech. 403. Fond rouge turc avec couleur enlevage bleu conversion, gros bleu et vert ; *lisez :* Fond rouge turc, avec couleur enlevage bleu, conversion gros vert et bleu. | | |
| 362 | 10 | *ajoutez : teinture ou garançage.* | | |

# TRAITÉ

## THÉORIQUE ET PRATIQUE

# DE L'IMPRESSION

# DES TISSUS.

---

## PREMIÈRE PARTIE.

### MATIÈRES PREMIÈRES INORGANIQUES.

---

## CHAPITRE PREMIER.

### OXIGÈNE.

*Air atmosphérique.*

Formule. . = O
Équivalent = 100

§ 1. En raison des frais qu'entraîne sa préparation, l'oxigène pur n'a pu jusqu'à ce jour recevoir une application directe dans l'art de la toile peinte; nous n'envisagerons donc ce gaz que dans son mélange avec le nitrogène (azote), qui constitue l'air atmosphérique. Dans ce travail, prenant l'oxigène pour unité, nous représenterons les équivalents de tous les corps simples et composés par des nombres proportionnels à 100 grammes d'oxigène. Ainsi, quand nous dirons que l'équivalent du soufre = 201,16, et que celui du chlore = 442, nous entendrons par là que l'oxigène venant à être remplacé dans une de ses combinaisons par du soufre ou par du chlore, il faudrait,

pour le soufre par exemple, qu'il fût à la quantité d'oxigène, qu'il remplace : : 201,16 : 100 et pour le chlore : : 442,24 : 100

Pour plus de détails sur la question des équivalents, voyez notre *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*, chap. III, p. 30.

§ 2. D'après toutes les expériences analytiques faites jusqu'à ce jour sur l'air atmosphérique, les chimistes s'accordent à considérer ce fluide comme formé en volumes de 79 parties de nitrogène et de 21 parties d'oxigène ; d'une petite quantité d'acide carbonique, qui peut être évaluée au plus à 5,74, et au moins à 3,15 dix-millièmes, plus, d'une quantité de vapeur d'eau variable suivant les conditions de température.

Le tableau que nous reproduisons ici, d'après M. Péclet, indique le poids de la vapeur renfermée dans un mètre cube d'air saturé à différentes températures, sous la pression de $0^{m},76$.

| Température. | Poids de la vapeur en grammes. | Température. | Poids de la vapeur en grammes. | Température. | Poids de la vapeur en grammes. |
|---|---|---|---|---|---|
| ° | gr. | ° | gr. | ° | gr. |
| 0 | 5,2 | 35 | 37,00 | 70 | 141,96 |
| 5 | 7,2 | 40 | 46,40 | 75 | 173,74 |
| 10 | 9,50 | 45 | 58,60 | 80 | 199,24 |
| 15 | 12,83 | 50 | 63,63 | 85 | 227,20 |
| 20 | 16,78 | 55 | 88,74 | 90 | 251,34 |
| 25 | 22,01 | 60 | 105,84 | 95 | 273,78 |
| 30 | 28,51 | 65 | 127,20 | 100 | 295 |

Comme, dans la fabrication des toiles peintes, toutes les opérations se font sous l'influence de l'air, on ne doit pas oublier la part que ses éléments, réunis ou pris isolément, peuvent exercer sur cette fabrication. Les effets que produit cet agent sont physiques ou chimiques.

§ 3. **Effets physiques.** L'air, comme tous les fluides élastiques, étant susceptible de se saturer de vapeur d'eau, on

met cette propriété à profit dans deux buts opposés : soit pour enlever aux tissus l'eau dont ils sont imprégnés, soit au contraire pour fournir à certains mordants ou à certaines couleurs qui y sont imprimés, l'humidité dont ils ont besoin pour s'y fixer d'une manière intime.

Quand l'air est employé comme agent desséchant, il faut principalement tenir compte de la position et de la forme des séchoirs, attendu que la dessiccation est d'autant plus rapide que, dans une unité de temps, il y a une plus grande masse d'air en contact avec les tissus imprégnés d'humidité.

Nous verrons à l'article *Séchage* combien aussi l'arrangement des tissus mouillés qui se trouvent dans l'intérieur des séchoirs peut contribuer à favoriser la dessiccation de ces premiers.

Lorsqu'on veut favoriser par l'humidité de l'air la combinaison d'un mordant ou d'une couleur avec les tissus, il est nécessaire d'évaluer l'humidité du milieu dans lequel on opère : trop d'humidité détermine le coulage du mordant, et fait perdre à l'impression toute sa netteté ; trop peu expose le mordant à se détacher, partiellement du moins, dans les opérations subséquentes.

Pour déterminer approximativement le degré d'humidité de l'air sous l'influence duquel on imprime, soit à la main, soit à la mécanique, on se sert habituellement de l'*hygromètre à plume*. Mais cet instrument, qui est formé d'un tube capillaire gradué, terminé par un tuyau de plume rempli de mercure, et qui fonctionne à la manière du thermomètre, ne peut pas fournir dans toutes les circonstances des indications précises sur la quantité d'humidité que l'air renferme. Le degré de chaleur de l'air peut, en effet, dilater la colonne de mercure de manière à compenser l'abaissement que cette même colonne subirait par la dilatation du tuyau de plume impressionné par l'air humide. On se sert aussi aux mêmes fins de cordes de chanvre et de boyaux qui se raccourcissent par l'humidité. Ne ferait-on pas mieux d'employer pour cette évaluation l'hygromètre de Saus-

sure ou hygromètre à cheveu, le seul de tous les hygromètres dont les indications soient constantes?

§ 4. **Effets chimiques.** L'air, par l'oxigène qu'il renferme, participe aussi, chimiquement, aux opérations les plus importantes de l'art qui nous occupe. Comme agent propre à favoriser la combustion, il mérite déjà de fixer sérieusement l'attention du fabricant, puisque le combustible est une matière qui figure en première ligne dans ses frais généraux, et qu'on ne peut l'employer avec économie qu'autant que l'air est bien distribué dans les foyers de combustion.

Par son oxigène encore, l'air détermine la formation et la fixation de plusieurs matières colorantes. C'est ainsi que, cédant de l'oxigène à l'indigo blanc, il rend ce dernier insoluble en le faisant passer au bleu. C'est encore par une action du même ordre qu'il oxide les oxides ferreux et manganeux qu'on est dans le cas de mettre en liberté sur les tissus où ils ont été déposés à l'état salin. Enfin, l'oxigène de l'air atmosphérique, comme celui qui est en dissolution dans l'eau, peut contribuer à l'oxidation partielle ou totale des matières colorantes; de telle sorte que l'exposition à l'air d'un tissu imprimé aura pour résultat, dans le premier cas, d'en aviver les couleurs; dans le second, d'en ramener au blanc les parties non mordancées qui se sont salies dans la teinture, ou enfin de détruire complétement la couleur naturelle aux tissus écrus de chanvre, de lin et de coton, et de favoriser ainsi le blanchiment de ces tissus.

§ 5. L'air, par l'acide carbonique qu'il renferme, détermine aussi des réactions chimiques, mais d'un autre ordre. Ainsi, dans l'application, sur les tissus, des mordants d'alumine alcalins (aluminates potassique et sodique) une exposition à l'air est indispensable pour que l'oxide aluminique, déplacé et mis en liberté par l'acide carbonique de l'air qui se combine avec la base alcaline, puisse s'unir au tissu.

Enfin, l'acide carbonique de l'air décomposant par son ac-

tion sur les bases alcalines les chlorures décolorants en mettant le chlore en liberté, l'industriel utilise avec avantage cette propriété dans le blanchiment des toiles de chanvre, de lin et de coton ; ce que nous verrons plus tard. (Voy. chap. *Blanchiment.*)

# CHAPITRE II.

## SOUFRE ET SES COMPOSÉS OXIDÉS.

### ACIDES SULFUREUX ET SULFURIQUE ; BISULFATE POTASSIQUE.

*Soufre.*

Formule . . . . = S
Équivalent . . . = 201,16

§ 6. Le soufre que l'on emploie dans les établissements de toiles peintes est ordinairement le soufre brut du commerce, qui contient toujours une plus ou moins grande quantité de matières terreuses. Mais comme il est complétement volatilisable par la chaleur, surtout au contact de l'air, où il brûle en se transformant en gaz sulfureux, on peut très aisément déterminer la quantité de matières terreuses qui se trouve dans un poids donné de ce corps brut. Il suffit pour cela d'en prendre 10 grammes, par exemple, et de les introduire dans une capsule de porcelaine qu'on chauffe à l'air libre. Le soufre ne tarde pas à s'enflammer ; il brûle aux dépens de l'oxigène, et passe à l'état de gaz sulfureux, qui disparaît, tandis que les matières terreuses donnent un résidu qui peut être pesé.

Quelques fabricants, pour parer aux inconvénients qui peuvent résulter de ces impuretés, n'emploient que du soufre épuré, dit *soufre en canon.*

§ 7. **Applications.** Le soufre étant susceptible de se fondre, et même, à un certain degré de chaleur, de changer d'état moléculaire, au point de rester mou, après son refroidis-

sement, on met à profit l'une et l'autre de ces propriétés pour relever des empreintes.

Mélangé avec une certaine quantité de sel ammoniac et de limaille de fer, il sert à luter les ouvertures qui se forment dans les chaudières de fonte ou de fer battu.

Le soufre est d'une application plus importante encore quand on l'emploie à la production du gaz sulfureux pour soufrer les tissus de soie et de laine. (Voy. *Blanchiment de ces tissus*.)

*Acide sulfureux.*

Formule . . . . $= \ddot{S}$ ou $SO^2$
Équivalent. . . . = 401,16

§ 8. L'acide sulfureux, gazeux à la pression et à la température ordinaires, passe à l'état liquide par un abaissement de chaleur ou par une augmentation de pression. Sous le premier de ces états, il est beaucoup plus lourd que l'air; car un volume d'air pesant 1, un même volume de gaz sulfureux pèsera 2,234. Un litre d'eau dissout 44 litres de ce gaz.

§ 9. Le gaz sulfureux est un produit de laboratoire et ne se trouve point dans le commerce ; on l'obtient par plusieurs procédés :

(*a*) Par l'inflammation et la combustion du soufre dans une chambre fermée remplie d'air.

C'est toujours ainsi qu'on le prépare pour l'opération du soufrage des tissus de laine et de soie. Lorsqu'on veut l'avoir à l'état liquide, il faut, ou recourir à un autre procédé, ou, si l'on fait usage de celui-ci, opérer la combustion dans un appareil spécial. On place un tube de terre, d'environ 1 mètre à 1$^{m}$,50 de long, et de 30 à 50 centimètres de diamètre, sur un foyer, de manière qu'un point au moins de ce tube puisse être chauffé. On laisse libre l'une de ses ouvertures, tandis qu'à l'autre on adapte un tube plongeant dans une dame-jeanne à deux tubulures, remplie d'eau. On fixe le tube plongeur à l'une de ces tubulures, et à l'autre un autre tube qu'on met en com-

munication avec l'appareil aspirateur de Brunner. L'appareil ainsi disposé, on introduit du soufre dans le tube de terre chauffé légèrement, on l'enflamme, puis on détermine l'écoulement de l'eau dans l'appareil aspirateur : alors un courant d'air s'établit, entre dans le tube de terre par l'ouverture qui est restée libre, y brûle le soufre et le transforme en acide sulfureux, lequel se rend, avec le nitrogène de l'air, dans la dame-jeanne, en saturant l'eau qu'elle contient. Si l'on fait cette opération sur une grande échelle, il faut avoir soin de mettre en communication entre elles plusieurs dames-jeannes remplies d'eau, avant de placer l'appareil aspirateur; autrement on serait exposé à perdre une certaine quantité de gaz sulfureux qui se trouve en suspension dans l'air.

(*b*) En mélangeant du soufre et du suroxide manganique dans le rapport de l'équation suivante : $Mn O^2 + S^2 = Mn S + \ddot{S}$.

Ce mélange doit être introduit dans une cornue de grès ou de fonte, et chauffé convenablement. Il se dégage alors du gaz sulfureux qu'on dirige à l'aide d'un tube dans des vases remplis d'eau, et où il se dissout.

(*c*) En faisant un mélange de soufre et de sulfate ferreux desséché, ou mieux encore de soufre et de sulfate ferrique, si l'on a ce dernier sel à sa disposition.

Les mélanges doivent être faits soit dans le rapport de $\dddot{S}\,\dot{Fe} + S^2 = 2\ddot{S} + S\,Fe$ s'il s'agit de sulfate ferreux, soit dans celui de $\dddot{S}^3\,\dddot{Fe} + 5\,S = 6\ddot{S} + 2\,(Fe\,S)$ s'il s'agit de sulfate ferrique. Introduits dans des cornues de grès ou de fonte, ils ont à peine besoin d'y être chauffés au rouge sombre, pour produire des dégagements considérables de gaz acide sulfureux. Ce dernier entraîne toujours avec lui quelque peu de soufre, dont on le débarrasse en le faisant passer au travers d'un petit flacon rempli d'eau.

(*d*) Lorsqu'on n'est point intéressé à préparer du gaz pur, on peut avoir recours à la décomposition que l'acide sulfurique

éprouve, soit par les matières organiques, soit par le charbon.

A cet effet on prépare une bouillie très claire de sciure de bois et d'acide sulfurique du commerce. Dès que cette bouillie, qu'on introduit dans un ballon ou dans une cornue de verre munie d'un tube recourbé, est chauffée, il se produit un dégagement d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Comme ce dernier acide est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'acide sulfureux, il suffit de diriger les deux gaz dans des vases pleins de ce liquide pour en opérer la séparation; l'acide sulfureux seul y est absorbé.

(*e*) Des fabricants qui font usage d'acide sulfureux liquide le préparent d'une autre manière; ils dissolvent du bisulfite sodique dans de l'eau, et le décomposent par l'acide sulfurique, d'après l'équation $\ddot{S}^2\,\dot{Na} + \dddot{S} = \dot{Na}\,\dddot{S} + 2\,\ddot{S}$.

Voici comment ils préparent ce bisulfite sodique : ils mettent des cristaux de soude (carbonate sodique hydraté) dans des vases à fonds plats exposés à la vapeur du gaz sulfureux, qui se produit en abondance dans les chambres à soufrer la soie et la laine L'eau du carbonate disparaît et le sel tombe en poudre, ce qui en indique la saturation complète par l'acide sulfureux.

§ 10. **Applications.** Les applications de l'acide sulfureux se rattachent principalement à l'action qu'exerce ce gaz sur les matières colorantes, qu'il modifie d'une façon toute particulière. — Voyez aux généralités sur les matières colorantes l'action de cet acide, et voyez aussi l'article *Blanchiment par l'acide sulfureux liquide*.

On utilise l'énergique pouvoir désoxidant de l'acide sulfureux dans plus d'une circonstance. C'est ainsi qu'il peut toujours, si ce n'est à la température ordinaire, du moins à l'aide d'une température peu élevée, faire passer tous les sels ferriques à l'état de sels ferreux, et transformer subitement le bichromate potassique en sulfate chromico-potassique (alun de chrome) d'après l'équation $\dddot{Cr}^2\,\dot{K} + 3\,\ddot{S} + \ddot{S} = (\dddot{Cr}\,\dddot{S}^3\,\dot{K}\dddot{S})$.

*Acide sulfurique.*

Formule. . . . . . = $\dddot{S}$ ou $SO^3$
Équivalent. . . . . = 501,16

§ 11. Cet acide, livré par le commerce aux industriels, reçoit des dénominations différentes suivant son origine et les diverses proportions d'eau qu'il renferme. Sous les noms d'*huile de vitriol de Saxe*, d'*acide sulfurique de Nordhausen*, d'*acide sulfurique glacial*, et enfin d'acide *sulfurique fumant*, on désigne un même acide retiré du sulfate ferrique par la distillation. Il est formé de 2 éq. d'acide sulfurique anhydre et de 1 éq. d'eau.

Sous les noms d'*acide sulfurique des chambres*, d'*acide sulfurique anglais*, et enfin d'*acide sulfurique du commerce* proprement dit, on désigne l'acide qui résulte de la combinaison du soufre avec l'oxigène dans les chambres de plomb. Il est formé de 1 éq. d'acide sulfurique anhydre, et de 1 éq. d'eau; ou pour 100 parties il renferme : acide sulfurique anhydre 81,68, eau 18,23.

§ 12. Les substances qui peuvent altérer la pureté de ces acides sont :

1° Pour l'*acide de Saxe*, une certaine quantité de gaz sulfureux provenant de la décomposition par le feu d'une partie d'acide sulfurique, puis d'une certaine quantité de sulfates ferrique et calcique, entraînés mécaniquement pendant la distillation.

2° Pour l'*acide sulfurique du commerce*, des proportions variables de sulfate plombique provenant de l'altération du plomb des chambres et de vapeur nitreuse qui n'a point été expulsée durant la concentration de l'acide sulfurique à sa sortie des chambres. Quelquefois, mais rarement, il s'y trouve encore une certaine quantité de sulfates alcalins, introduits en vue d'élever le degré aréométrique de l'acide. On y rencontre aussi parfois des traces de chloride hydrique, d'arsenic et de sélénium. Enfin, suivant que les acides du commerce ont été plus ou moins concentrés ou exposés à l'air humide, ils pourront

renfermer des quantités d'eau variables et en dehors de la composition que nous leur avons assignée plus haut.

La présence des matières salines, des sulfates plombique, ferrique et alcalins, est facile à constater dans l'acide sulfurique ; il suffit pour cela de faire évaporer sur une lame de platine quelques gouttes de cet acide, qui n'y laisseront de résidu qu'autant qu'il contiendra de ces sels en dissolution. En distillant 500 grammes de cet acide, on obtiendra assez de résidu pour en pouvoir constater rigoureusement la nature et le poids. Le sulfate plombique est reconnaissable par le sulfide hydrique qui le noircit ; le sulfate ferrique par le sulfure ammonique qui produit un précipité noir dans la matière inattaquable par le sulfide hydrique ; quant aux sulfates alcalins, ils ne sont colorés ni par l'un ni par l'autre de ces réactifs.

Quelquefois l'acide sulfurique contient du sulfate plombique en si forte proportion qu'étendu d'eau il se trouble et devient laiteux. Cette manière de se comporter en présence de l'eau est en outre l'indice certain que l'acide sulfurique n'a point été assez concentré ; et pour preuve, c'est qu'en chauffant un tel acide dans une cornue de verre, l'eau s'en trouve bientôt expulsée, et il se produit un dépôt abondant de sulfate plombique. Un acide de cette nature doit, autant que possible, être rejeté, d'une part parce qu'il n'est pas au titre, et d'une autre parce que la présence du sulfate plombique en rend l'emploi dangereux dans quelques opérations, surtout dans celles du blanchiment. En effet, le sulfate plombique, sous l'influence de la chaux, se fixant intimement aux tissus, et les sels plombiques, en présence du chlorure de chaux, se transformant spontanément en suroxide plombique, on conçoit que dans les opérations du blanchiment, où la chaux et le chlorure de chaux figurent au nombre des agents employés, il puisse se former sur les tissus des taches de suroxide plombique. Si nonobstant ces inconvénients on fait usage de cet acide, on doit l'étendre de deux fois son volume d'eau et le laisser reposer. La majeure partie, si

ce n'est la totalité du sulfate plombique, se dépose en quelques heures, et au bout de ce temps on décante le liquide transparent, dont on peut se servir sans danger.

Pour constater la présence de la vapeur nitreuse dans l'acide sulfurique, il suffit de mélanger 50 c. c. d'acide sulfurique avec 15 c. c. d'une dissolution saturée de sulfate ferreux; il se produit immédiatement une coloration brune ou rouge, *couleur fleur de pêcher;* et par l'addition d'une certaine quantité d'acide sulfurique, la première de ces nuances passe à la dernière. Mais pour déceler à l'aide de cette réaction la présence des acides nitrique et nitreux dans l'acide sulfurique, il faut être attentif au double rôle que joue le sulfate ferreux en présence de ces deux acides. En effet, une portion de ce sulfate est d'abord employée à ramener les acides nitrique et nitreux à l'état d'oxide nitrique, en passant elle-même à l'état de sulfate ferrique, tandis qu'une autre se combinant avec l'oxide nitrique, constitue le composé brun qui, délayé dans l'acide sulfurique, donne la belle couleur fleur de pêcher. On voit par là qu'il est indispensable que le sulfate ferreux soit en excès, car autrement il n'y aurait point de coloration.

La présence des acides nitrique ou nitreux dans l'acide sulfurique est surtout nuisible lorsque celui-ci est employé à dissoudre l'indigo.

On reconnaît déjà que l'acide sulfurique renferme de l'acide sulfureux à l'odeur qu'il développe; mais on peut encore y constater la présence de ce dernier en l'étendant de quatre à cinq fois son volume d'eau, et en le mettant avec des lames de zinc dans un flacon surmonté d'un tube qui plonge au milieu d'une dissolution d'acétate plombique; l'eau ne tarde pas à être décomposée; une portion de l'hydrogène dégagé réduit l'acide sulfureux, et le soufre naissant s'unit au reste de l'hydrogène pour former du sulfide hydrique, qui est absorbé par la dissolution en y produisant un précipité noir (Gélis).

On peut encore déceler la présence de l'acide sulfureux dans

l'acide sulfurique à l'aide de quelques gouttes d'une dissolution d'iodate potassique, mélangée d'une certaine quantité de fécule. L'acide sulfureux, s'il existe, réduit l'iodate, et l'iode, mis en liberté, colore la fécule en bleu. Il est essentiel d'opérer peu à peu le mélange des deux liquides, attendu qu'un excès d'acide sulfureux s'opposerait à la coloration de la fécule.

Quand l'acide sulfurique contient du chloride hydrique, ce qui est rare, il suffit de l'étendre de beaucoup d'eau et d'y ajouter du nitrate argentique ; celui-ci détermine un précipité caillebotteux de chlorure argentique, soluble dans l'ammoniaque.

§ 13. Il y a plusieurs moyens de constater si l'eau est en excès dans l'acide sulfurique : on peut employer à cet effet un thermomètre à l'aide duquel on établit le point d'ébullition de l'acide ; ce point d'ébullition une fois déterminé, on connaît approximativement la quantité d'eau que renferme l'acide sulfurique, puisque l'acide sulfurique anhydre et l'acide sulfurique à un équivalent d'eau sont les seuls qui aient des points d'ébullition fixes et invariables. Les acides sulfuriques étendus d'eau ont un point d'ébullition d'autant plus bas et plus rapproché de celui de l'eau qu'ils sont moins riches en acide, comme on peut s'en convaincre par le tableau ci-après.

| Point d'ébullition de l'acide. | Quantité d'acide sulfurique ordinaire p. 100. | Point d'ébullition de l'acide. | Quantité d'acide sulfurique ordinaire p. 100. | Point d'ébullition de l'acide. | Quantité d'acide sulfurique ordinaire p. 100. |
|---|---|---|---|---|---|
| cent. | | cent. | | cent. | |
| 326° | 100 | 245° | 90,0 | 186° | 77,5 |
| 318 | 99.5 | 240 | 89,2 | 182 | 76.8 |
| 310 | 99.0 | 230 | 88,4 | 177 | 74,6 |
| 301 | 98.03 | 224 | 86,9 | 143 | 63,3 |
| 293 | 97.08 | 217 | 85,2 | 127 | 52,6 |
| 284 | 96.16 | 212 | 84,3 | 116 | 40,9 |
| 277 | 95,23 | 204 | 82,7 | 107 | 28,6 |
| 268 | 94,0 | 198 | 81,9 | 103 | 13,3 |
| 260 | 92,5 | 194 | 80,1 | | |
| 253 | 91,1 | 190 | 78,6 | | |

On emploie aussi à l'évaluation de la quantité d'eau qui se trouve dans l'acide sulfurique la balance ou l'aréomètre, attendu qu'on a établi par des expériences directes les contractions que subissent des mélanges d'eau et d'acide sulfurique concentré ; ce qui a permis de dresser des tables d'après lesquelles la pesanteur spécifique ou le degré aréométrique d'un acide étant donné, on peut, par cela même, connaître les quantités respectives d'eau et d'acide sulfurique qui constituent un acide étendu d'eau. La dilatation de l'acide sulfurique étant très grande, on a besoin, pour ne pas commettre de graves erreurs, de tenir compte de la température à laquelle on prend la densité de l'acide qu'on essaie.

Nous empruntons aux travaux de Vauquelin et de Darcet le tableau ci-après, d'après lequel le degré aréométrique d'un acide sulfurique étendu étant donné, on a la quantité d'acide concentré qu'il renferme.

| Degré de l'aréomèt. de Baumé. | Quantité d'acide sulfurique ordinaire p. 100 parties. | Degré de l'aréomèt. de Baumé. | Quantité d'acide sulfurique ordinaire p. 100 parties. | Degré de l'aréomèt. de Baumé. | Quantité d'acide sulfurique ordinaire p. 100 parties. |
|---|---|---|---|---|---|
| 66° | 100 | 50° | 66,45 | 35° | 43,21 |
| 60 | 84,22 | 49 | 64,37 | 30 | 36,52 |
| 55 | 74,32 | 48 | 62,80 | 25 | 30,12 |
| 54 | 72,70 | 47 | 61,32 | 20 | 24,01 |
| 53 | 71,47 | 46 | 59,85 | 15 | 17,39 |
| 52 | 69,30 | 45 | 58,02 | 10 | 11,73 |
| 51 | 68,30 | 40 | 50,41 | 5 | 6,60 |

Nous donnons enfin les tables de Parkes, à l'aide desquelles la densité d'un acide sulfurique étendu étant déterminé, on a immédiatement la quantité d'acide sulfurique concentré qui s'y trouve.

| Densité. | Acide sulfurique ordinaire pour 100. | Densité. | Acide sulfurique ordinaire pour 100. | Densité. | Acide sulfurique ordinaire pour 100. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,8484 | 99,009 | 1,5995 | 69,930 | 1,4257 | 54,054 |
| 1,8465 | 98,037 | 1,5937 | 69,444 | 1,4218 | 53,763 |
| 1,8445 | 97,087 | 1,5879 | 68,965 | 1,4189 | 53,475 |
| 1,8416 | 96,163 | 1,5820 | 68,493 | 1,4160 | 53,191 |
| 1,8387 | 95,238 | 1,5761 | 68,027 | 1,4130 | 52,910 |
| 1,8358 | 94,339 | 1,5703 | 67,567 | 1,4101 | 52,631 |
| 1,8319 | 93,457 | 1,5645 | 67,114 | 1,4072 | 52,356 |
| 1,8270 | 92,509 | 1,5585 | 66,666 | 1,4042 | 52,083 |
| 1,8222 | 91,743 | 1,5526 | 66,225 | 1,4013 | 51,813 |
| 1,8163 | 90,909 | 1,5478 | 65,789 | 1,3984 | 51,546 |
| 1,8104 | 90,090 | 1,5429 | 65,359 | 1,3955 | 51,282 |
| 1,8046 | 89,285 | 1,5390 | 64,935 | 1,3926 | 51,020 |
| 1,7988 | 88,495 | 1,5351 | 64,516 | 1,3906 | 50,761 |
| 1,7929 | 87,719 | 1,5312 | 64,102 | 1,3886 | 50,505 |
| 1,7880 | 86,956 | 1,5273 | 63,694 | 1,3867 | 50,256 |
| 1,7821 | 86,206 | 1,5234 | 63,291 | 1,3848 | 50,000 |
| 1,7744 | 85,470 | 1,5195 | 62,893 | 1,3730 | 48,780 |
| 1,7666 | 84,745 | 1,5156 | 62,500 | 1,3632 | 47,619 |
| 1,7588 | 84,033 | 1,5117 | 62,111 | 1,3535 | 46,511 |
| 1,7510 | 83,333 | 1,5078 | 61,728 | 1,3437 | 45,454 |
| 1,7431 | 82,644 | 1,5039 | 61,349 | 1,3359 | 44,444 |
| 1,7353 | 81,967 | 1,5000 | 60,975 | 1,3281 | 43,478 |
| 1,7275 | 81,300 | 1,4960 | 60,606 | 1,3203 | 42,553 |
| 1,7207 | 80,645 | 1,4921 | 60,240 | 1,3125 | 41,666 |
| 1,7138 | 80,000 | 1,4882 | 59,880 | 1,3056 | 40,816 |
| 1,7070 | 79,365 | 1,4843 | 59,523 | 1,2988 | 40,000 |
| 1,7002 | 78,740 | 1,4804 | 59,171 | 1,2919 | 39,215 |
| 1,6933 | 78,125 | 1,4765 | 58,823 | 1,2851 | 38,461 |
| 1,6865 | 77,519 | 1,4726 | 58,481 | 1,2783 | 37,735 |
| 1,6796 | 76,923 | 1,4687 | 58,139 | 1,2724 | 37,037 |
| 1,6728 | 76,335 | 1,4648 | 57,803 | 1,2676 | 36,363 |
| 1,6660 | 75,757 | 1,4609 | 57,471 | 1,2627 | 35,714 |
| 1,6582 | 75,187 | 1,4570 | 57,142 | 1,2568 | 35,087 |
| 1,6523 | 74,626 | 1,4531 | 56,818 | 1,2520 | 34,482 |
| 1,6464 | 74,074 | 1,4502 | 56,497 | 1,2470 | 33,898 |
| 1,6406 | 73,529 | 1,4473 | 56,179 | 1,2424 | 33,333 |
| 1,6348 | 72,992 | 1,4433 | 55,865 | 1,2343 | 32,258 |
| 1,6289 | 72,463 | 1,4395 | 55,555 | 1,2265 | 31,250 |
| 1,6230 | 71,942 | 1,4365 | 55,248 | 1,2187 | 30,303 |
| 1,6171 | 71,428 | 1,4336 | 54,945 | 1,2129 | 29,411 |
| 1,6113 | 70,921 | 1,4306 | 54,644 | 1,2060 | 28,571 |
| 1,6054 | 70,422 | 1,4276 | 54,347 | 1,1992 | 27,777 |

| Densité. | Acide sulfurique ordinaire pour 100. | Densité. | Acide sulfurique ordinaire pour 100. | Densité. | Acide sulfurique ordinaire pour 100. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,1933 | 27,027 | 1,1054 | 15,384 | 1,0322 | 4,761 |
| 1,1875 | 26,315 | 1,0966 | 14,285 | 1,0283 | 4,255 |
| 1,1825 | 25,641 | 1,0898 | 13,333 | 1,0254 | 3,846 |
| 1,1776 | 25,000 | 1,0839 | 12,500 | 1,0234 | 3,508 |
| 1,1728 | 24,390 | 1,0781 | 11,764 | 1,0214 | 3,225 |
| 1,1679 | 23,809 | 1,0732 | 11,111 | 1,0185 | 2,777 |
| 1,1630 | 23,255 | 1,0693 | 10,526 | 1,0166 | 2,439 |
| 1,1582 | 22,727 | 1,0664 | 10,000 | 1,0146 | 2,175 |
| 1,1552 | 22,222 | 1,0625 | 9,523 | 1,0127 | 1,960 |
| 1,1523 | 21,739 | 1,0602 | 9,090 | 1,0117 | 1,785 |
| 1,1494 | 21,376 | 1,0546 | 8,333 | 1,0107 | 1,639 |
| 1,1464 | 20,833 | 1,0507 | 7,692 | 1,0102 | 1,515 |
| 1,1426 | 20,408 | 1,0488 | 7,142 | 1,0098 | 1,408 |
| 1,1338 | 20,000 | 1,0458 | 6,666 | 1,0093 | 1,315 |
| 1,1328 | 19,230 | 1,0429 | 6,250 | 1,0088 | 1,234 |
| 1,1279 | 18,518 | 1,0390 | 5,882 | 1,0083 | 1,162 |
| 1,1240 | 17,857 | 1,0370 | 5,555 | 1,0078 | 1,098 |
| 1,1181 | 17,241 | 1,0351 | 5,263 | 1,0073 | 1,041 |
| 1,1132 | 16,666 | 1,0337 | 5,000 | 1,0068 | 0,990 |

§ 14. A ces procédés de dosage de l'acide sulfurique étendu, tous plus ou moins sujets à induire en erreur, on devrait, il nous semble, toujours substituer ceux qui sont fondés sur la capacité de saturation de l'acide sulfurique, et sur la propriété qu'il possède de former, avec les oxides alcalins, des sels définis et saturés. Ils sont bien plus rigoureux que les premiers, et non moins expéditifs, lorsqu'on est familiarisé avec eux. On sait que 6$^{gr}$,136 d'acide sulfurique concentré, du commerce, absorbent, pour être complétement saturés et former un sulfate neutre, 6$^{gr}$,673 de carbonate sodique pur et sec ; ou bien 17$^{gr}$,921 carbonate sodique cristallisé (cristaux de soude) ; ou bien enfin 8$^{gr}$,663 de carbonate potassique ; par conséquent, à l'aide de ces données, il est toujours possible d'évaluer rigoureusement la quantité d'acide sulfurique réel qui se trouve dans l'acide sulfurique hydraté du commerce. Ce procédé est d'une

exécution plus prompte et plus précise quand, au lieu de peser à chaque opération le carbonate sodique, on prend un poids donné de ce sel qu'on dissout dans 1 litre d'eau. En mesurant alors la quantité de cette dissolution titrée de carbonate, qui est nécessaire pour saturer un poids ou un volume d'acide sulfurique, on connaît immédiatement le degré de concentration de ce dernier. L'expérience dure au plus cinq minutes. (Voyez *Alcalimétrie*.)

§ 15. **Applications.** On fait une grande consommation d'acide sulfurique dans les fabriques de toiles peintes. Dans le blanchiment des étoffes de chanvre, de lin et de coton, il sert d'abord à déplacer le chlore du chlorure de chaux dont les tissus sont imprégnés ; puis au vitriolage, dernière opération du blanchiment. Dans la teinture, il est employé pour *aviver* certaines couleurs, ou pour précipiter l'indigo blanc dont les tissus sont imprégnés au moment où on les retire des cuves d'indigo. Il sert aussi à dissoudre l'indigo avec lequel on fait le *bleu de Saxe*, et concurremment avec les acides végétaux à *enlever* ou *ronger* les mordants ou couleurs combinés aux tissus. Dans ce dernier cas, pour diminuer ses effets corrosifs, on l'associe au sulfate potassique, avec lequel il forme le BISULFATE POTASSIQUE. On obtient ce bisulfate potassique en fondant 613gr,64 acide sulfurique du commerce avec 1090gr sulfate potassique. C'est encore à l'aide de l'acide sulfurique qu'on traite la garance fraîche, ou la garance qui a déjà été utilisée en teinture, pour en retirer la *garancine* et le *garanceux*. (Voyez la préparation de ces produits.) On le fait en outre concourir à la formation des sulfates, et enfin il sert d'acide normal tant pour évaluer la richesse des potasses et des soudes du commerce que pour contrôler les liqueurs alcalines titrées qu'on applique au dosage des corps en volume.

# CHAPITRE III.

## CHLORE ET SES COMPOSÉS.

ACIDE HYPO-CHLOREUX. — CHLORURES DE POTASSE ET DE SOUDE; CHLORIDE HYDRIQUE; CHLORATE POTASSIQUE.

### *Chlore.*

Formule. . . . . . = Cl
Poids atomique. . . = 221,26
Équivalent. . . . . = 442,52

§ 16. Ce corps, connu d'abord sous le nom d'acide muriatique déphlogistiqué, ou d'acide muriatique oxigéné, reçut le nom de chlore après que de nombreuses expériences faites, tant par Davy que par Gay-Lussac et Thénard, eurent démontré que, dans l'état actuel de la science, il est indécomposable, et fonctionne à la manière des corps simples. Schéele, à qui l'on doit l'importante découverte du chlore, avait parfaitement établi l'action qu'exerce ce corps sur les matières colorantes organiques qu'il blanchit; mais il était réservé à l'illustre Berthollet de comprendre, au point de vue des applications, toute la portée de cette découverte. C'est en effet le dernier de ces savants qui, tout en enrichissant la science d'expériences nouvelles sur le chlore et ses composés, a fait connaître les immenses avantages que l'industrie pouvait tirer de l'emploi raisonné de ce corps simple.

Quand on se reporte à une époque non encore éloignée, où il fallait des semaines pour blanchir des toiles écrues et les mettre en état de recevoir l'impression des couleurs, et non moins de temps pour aviver, sur le pré, les couleurs garancées, et blanchir le fond des tissus qui sortaient du garançage, tandis qu'à l'heure qu'il est, grâce à l'emploi du chlore, cette double opération se fait du jour au lendemain, on ne peut s'empêcher de regretter que cet homme de génie, qui a si largement doté l'industrie, nous ait été enlevé avant d'avoir pu

recueillir toute la gloire que l'application de ses utiles découvertes attache à son nom.

§ 17. Le chlore gazeux n'est point un produit du commerce; il doit donc être préparé dans les laboratoires. La préparation de ce gaz se trouve consignée dans la plupart des ouvrages de chimie; nous n'en parlerons donc que pour faire observer qu'il convient d'en opérer le dégagement sous la plus faible pression possible, pour éviter les fuites, et partant les incommodités qu'il causerait nécessairement aux ouvriers ou autres personnes qui travailleraient sous cette influence.

Pour laver le gaz chlore, on le dirigera au fond, non pas d'un flacon plein d'eau, mais bien d'un vase rempli de cailloux de ponce ou de verre pilé humecté. Ces corps divisant les bulles de chlore, celui-ci sera mieux lavé par cette disposition que s'il traversait simplement une colonne d'eau. Pour en opérer la dissolution, il faut s'arranger de manière que le chlore n'arrive qu'à la surface du liquide; on évitera ainsi l'effet de la pression de ce dernier, et l'absorption du gaz sera favorisée à l'aide d'un agitateur particulier.

Ajoutons encore que dans la préparation du chlore il faut bien se garder d'employer, ainsi que quelques chimistes le recommandent, le suroxide manganique pulvérisé, car celui-ci se tasse au fond des vases et en détermine très souvent la rupture; il convient mieux de l'indroduire en petits fragments dans les dames-jeannes. Cela est préférable aussi en ce sens que le chloride hydrique pénètre mieux dans toutes les parties du suroxide; que la décantation du chlorure manganeux, qui devient nécessaire au bout d'un certain temps, est plus facile; et qu'enfin, pour entretenir l'opération, il ne faut qu'ajouter une certaine quantité de chloride hydrique et de suroxide manganique frais.

§ 18. Le chlore libre est plus rarement utilisé maintenant qu'autrefois. On l'employa d'abord à l'état gazeux; plus tard, en dissolution dans l'eau, pour immerger les tissus écrus qu'on

voulait blanchir. Ces différentes manières de se servir du chlore sont abandonnées dans presque tous les ateliers de toiles peintes, parce qu'elles mettent le fabricant dans l'obligation de faire préparer chez lui tout le chlore dont il a besoin, et de surveiller, par cela même, une opération délicate tout en dehors de celles qui doivent l'occuper.

Une simple raison d'économie devait aussi faire mettre de côté de pareils procédés, qui nécessitaient ou l'emploi du suroxide manganique et du chloride hydrique, trop cher dans les localités où ce dernier ne peut être utilisé comme produit secondaire de la fabrication de la soude, ou celui de ce même suroxide avec un mélange d'acide sulfurique et de sel marin, qui donnaient pour résidu du sulfate manganeux et du sulfate sodique en combinaison, qu'on ne peut utiliser ni comme sel sodique ni comme sel manganeux.

La découverte d'un composé solide, formé de l'union du chlore avec la chaux (chlorure de chaux), dans lequel se retrouve tout le pouvoir décolorant du chlore, et qui est d'un transport facile, a eu pour résultat tout à la fois de diminuer les dépenses du fabricant, et de placer les fabriques de chlore dans les conditions les plus normales, en les annexant aux fabriques de soude, dans lesquelles, auparavant, il y avait des masses considérables de chloride hydrique qui se dégageaient, et en pure perte.

§ 19. Plusieurs combinaisons du chlore sont mises à profit dans les établissements de toiles peintes; elles ne doivent pas être confondues sous le point de vue de leurs applications. Les unes sont décolorantes par elles-mêmes (acide hypo-chloreux); d'autres n'ont besoin, pour acquérir cette propriété, que de subir l'action déplaçante d'un acide (les chlorures de potasse, de soude et de chaux); d'autres enfin ne sont point décolorantes, et ne le deviennent qu'autant que des phénomènes d'altération s'accomplissent en leur présence et par leur concours (les chlorates, les chlorures et le chloride hydrique).

§ 20. **Applications.** Indépendamment des combinaisons dans lesquelles le chlore entre comme partie constituante, et que nous aurons occasion d'examiner plus loin, le chlore et ses composés sont employés : 1° pour blanchir les tissus écrus ; 2° pour blanchir les fonds blancs qui, pendant le garançage, se sont salis ; 3° pour aviver les couleurs ; 4° pour déterminer la formation spontanée de certaines couleurs qui ne se développent que par une oxidation. C'est ainsi que l'indigo blanc passe immédiatement au bleu par le chlore ou une de ses préparations, employée en proportion convenable, et que l'oxide manganeux passe subitement à l'état de suroxide ; 5° pour enlever la couleur sur des fonds teints unis, de manière à y produire des sujets blancs ou colorés. Cette opération est désignée sous le nom d'*enlevage*. Toutes ces applications découlent de l'action énergique qu'exerce le chlore sur l'hydrogène, soit qu'il l'enlève directement à la matière organique pour la transformer en d'autres produits, soit qu'il décompose l'eau en s'emparant de celui qu'elle contient, et en mettant l'oxigène en liberté. Le chlore est donc, dans de certaines circonstances, à envisager comme agent déshydrogénant, et dans d'autres, comme agent oxidant.

*Acide hypo-chloreux.*

Formule. . . . . . $= \dot{\overline{Cl}}$
Équivalent. . . . . . $= 542,54$

§ 21. L'acide hypo-chloreux est un produit de laboratoire ; on l'obtient facilement par le procédé indiqué par M. Ballard, et qui consiste à verser dans un flacon de 1 à 2 litres, rempli de chlore, 30 à 50 grammes d'eau tenant en suspension de l'oxide mercurique pulvérisé fin. En agitant le flacon, le chlore ne tarde pas à être absorbé, et de jaune-verdâtre qu'il était, il devient incolore. L'absorption du gaz ayant eu lieu, on dirige au fond dudit flacon un courant de chlore qui déplace l'air ; quand on juge que le flacon est plein de chlore, on agite de

nouveau, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'oxide mercurique ait complétement disparu. Toutes les fois que nous préparons nous-même ce produit, nous opérons avec deux flacons, afin que, pendant que l'on agite l'un d'eux, l'autre puisse se remplir de chlore. Après trois ou quatre saturations, on obtient un liquide contenant, outre l'acide hypo-chloreux, une certaine quantité de chlorure mercurique, et enfin un dépôt d'oxi-chlorure que l'on sépare, soit par décantation, soit en filtrant le tout au travers d'une couche de verre pilé. On n'a pas à s'occuper de la séparation du chlorure mercurique, qui n'exerce aucune influence sur les réactions où l'on fait usage de l'acide hypo-chloreux.

§ 22. **Applications.** L'acide hypo-chloreux est un puissant agent décolorant, car il détruit les couleurs les plus solides; le rouge turc le plus intense, par exemple, disparaît à l'instant même où il est plongé dans une dissolution saturée de cet acide: aussi est-ce sur un morceau d'étoffe teinte en cette nuance que nous essayons si la dissolution d'acide hypo-chloreux est ou n'est pas saturée. Jusqu'ici cet acide est resté sans application à la toile peinte ; mais nous verrons à la fin de cet ouvrage, au chapitre où nous traiterons des moyens de reconnaître la nature des couleurs sur tissus, tout le parti qu'on peut en tirer dans ce genre d'investigation.

*Chlorures de potasse et de soude.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Formule . . . . | = | $Cl^2 \dot{K}$ . . . . . | et $Cl^2 \dot{Na}$ |
| Équivalent . . . | = | 1033,46 . . . | 833,44 |

§ 23. Lorsqu'on dirige un courant de chlore gazeux dans des dissolutions étendues d'hydrate ou de carbonate potassique, d'hydrate ou de carbonate sodique, ce gaz est absorbé ; on dit alors qu'il s'est formé des chlorures de *potasse*, de *soude*, etc. $Cl^2 \dot{K}$ — $Cl^2 \dot{Na}$. Ces dénominations, toutes fausses qu'elles sont, puisqu'elles n'expriment point le véritable arrangement

moléculaire du chlore dans les combinaisons dont il s'agit, combinaisons qui sont réellement formées d'un mélange de chlorite et de chlorure, ne méritent pas moins d'être conservées, puisqu'elles font voir par la seule inspection de leur formule que, pour mettre le chlore en liberté, il a suffi de saturer les bases $\dot{K}$ et $\dot{N}a$ par un acide.

Ces préparations se font ordinairement dans les laboratoires des fabriques d'indienne, à moins que celles-ci ne soient voisines d'une fabrique de chlore et à même de s'y procurer les chlorures de *soude* et de *potasse* qui leur sont nécessaires. Deux procédés sont mis en usage pour obtenir ces chlorures d'oxides; le premier consiste à diriger un courant de chlore préalablement lavé, dans un vase de grès contenant une dissolution de carbonate alcalin étendu d'eau, et marquant au plus 10° ÆB; car si l'eau y était en moindre quantité, il y aurait production de *chlorates,* et par suite le chlore perdrait de son pouvoir décolorant. Au commencement de la réaction, il se forme du bi-carbonate qui ne tarde pas à se décomposer, et puis l'acide carbonique est complétement expulsé par le chlore. On reconnaît que la dissolution est saturée de chlore lorsqu'elle arrive au point de détruire les couleurs végétales sans le concours d'aucun acide ou qu'elle prend elle-même la teinte jaune-verdâtre du chlore liquide.

D'après le second procédé, on décompose une dissolution de *chlorure de chaux*, $Cl^2\dot{C}a$, par le carbonate potassique ou sodique; il y a formation de carbonate calcique insoluble, et de *chlorure de potasse* ou *de soude* soluble. Après un certain temps de repos, ces derniers produits se séparent par décantation; le résidu, qui est insoluble, est lavé, et l'eau de lavage est employée directement, ou sert à de nouvelles préparations à la place d'eau ordinaire. Les proportions de carbonates alcalins nécessaires pour opérer la double décomposition du *chlorure de chaux* sont subordonnées à la quantité de ce dernier qui se trouve en dissolution dans l'eau. On peut approximativement évaluer cette quantité par l'aréomètre; mais quand on tient à

la connaître rigoureusement, il faut prendre 10 centimètres cubes de la dissolution de *chlorure de chaux* dont on veut faire usage; introduire cette dissolution dans une petite capsule de platine; l'évaporer à siccité, en porter au rouge le résidu et le peser. Connaissant le poids du chlorure calcique ainsi obtenu, on saura quelle est la quantité de carbonate qu'il faut ajouter d'après les proportions :

$$Cl^2Ca : \ddot{C}Na :: P \text{ le poids du chlorure obtenu } : x,$$

ou bien

$$Cl^2Ca : \ddot{C}K :: P \text{ le poids du chlorure obtenu } : x.$$

Ainsi, en supposant que 10 cent. cubes de dissolution de *chlorure de chaux* fournissent un résidu de chlorure calcique $= 1^{gr},2$ et qu'on veuille connaître la quantité de carbonate sodique cristallisé (cristaux de soude) capable de précipiter toute la chaux, on aura

$$698{,}67, \text{ équiv. de } Cl^2Ca : 1792{,}13, \text{ équiv. de } \ddot{C}Na + 10\, H^2O :: 1{,}2 : x,$$

d'où $\dfrac{x = 1792{,}13 \times 1{,}2}{698{,}67} = 3^{gr.},078$ carbonate sodique cristallisé nécessaire pour précipiter toute la chaux

renfermée dans 10 cent. de dissolution de *chlorure de chaux;* or, connaissant le volume de la solution du *chlorure de chaux* que l'on veut consacrer à la préparation du chlorure de soude, on trouve, par une simple multiplication, combien il faut employer de carbonate sodique. Veut-on remplacer les cristaux de soude par du sel de soude, on substitue au nombre 1792,13 qui exprime l'équivalent du carbonate cristallisé, celui de 667,34 qui représente l'équivalent du carbonate sec. Du reste, l'opération se fait de la même manière. Le sel de soude contient-il trop de matières étrangères, on en détermine la valeur alcalimétrique, et celle-ci connue, on sait dans quelle proportion elle doit être employée. Enfin si, au lieu de *chlorure de soude*, on veut obtenir du *chlorure de potasse*, il faudra substi-

tuer au carbonate sodique le carbonate potassique, et pour trouver la quantité nécessaire de ce dernier, remplacer le nombre **1792,13** de l'équation ci-dessus par **866,35** qui représente l'équivalent du carbonate potassique. Au besoin, suivant le degré de pureté de la potasse dont on fait usage, il sera indispensable d'établir préalablement la valeur alcalimétrique.

§ 24. **Applications.** Les chlorures de soude et de potasse s'emploient spécialement dans les genres fonds blancs garancés pour l'avivage des couleurs et le blanchiment des fonds, et enfin dans l'enlevage rouge turc.

### *Chlorure de chaux.*

| | Sec. | Liquide. |
|---|---|---|
| Formule. . . | $Cl^2 + 2\,Ca + 2\,\dot{H}$ | $Cl^2\,Ca + x\,Aq$ |
| Équivalent. . | 1389,58 | 798,56 + x Aq |

§ 25. Ce composé, fabriqué et employé d'abord sous forme liquide, tant dans les ateliers d'impression que dans ceux de blanchisseries, a été produit ensuite par voie sèche et livré au commerce à l'état de poudre blanche, ce qui lui a fait donner le nom de *poudre à blanchir* par les blanchisseurs anglais qui l'achetaient, à Glascow, de Tennant son inventeur. Le chlorure de chaux solide, lorsqu'on a commencé à le préparer, était loin de pouvoir remplacer dans tous les cas le *chlorure de chaux* liquide, qu'on préparait en saturant un lait de chaux par un courant de chlore; car quelles que fussent les quantités de chlorure de chaux sec délayées dans un volume d'eau, il était impossible d'élever le degré aréométrique du liquide au-dessus de 6° AB, tandis que celui qui était préparé par voie humide marquait jusqu'à 9° AB. Son pouvoir décolorant n'était pas le même non plus : le chlorure de chaux liquide décolorait 80 fois son volume d'une dissolution d'indigo, tandis que le chlorure solide ne pouvait décolorer que 50 fois son volume de cette même dissolution.

§ 26. Ces observations sur l'inégalité de la force décolorante

des chlorures de chaux, solides et liquides, présentées par M. Edouard Schwartz, dans un travail important, où ce chimiste industriel a traité de la fabrication et de la conservation du *chlorure de chaux* (1), excitèrent vivement l'attention des autres chimistes manufacturiers, et l'un d'eux, M. Michel, de Nancy, fut bientôt en état de livrer au commerce du *chlorure de chaux* solide, qui, en dissolution dans l'eau, ne le cède en rien au *chlorure de chaux* préparé par voie humide. La lettre que M. Michel a adressée, au sujet de sa découverte, à la Société industrielle de Mulhouse, est insérée tome III, page 215, dans les bulletins de cette société. Nous en rapportons ici un des passages : « Je suis parvenu, dit-il, à produire différentes « qualités de *chlorure de chaux* sec, depuis le titre le plus bas « jusqu'à 170° au chloromètre de Gay-Lussac ; ces différentes « qualités, dissoutes à saturation dans l'eau, m'ont donné des « liquides marquant jusqu'à 16,5° à l'aréomètre de Baumé et « décolorant 300 volumes de teinture d'indigo, degré bien supé- « rieur à celui indiqué comme point de saturation complète. » A cette lettre se trouve joint un tableau qui indique les degrés aréométriques, la force décolorante, et enfin le prix de revient d'un poids donné de chlorure de chaux dissous dans 50 litres d'eau. Ce tableau, dont les données ont été vérifiées par deux membres du comité de chimie de cette Société industrielle, devant être fréquemment consulté, nous le reproduisons ci-après.

(1) Sur la préparation et la conservation du chlorure de chaux. *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. I, p. 286.

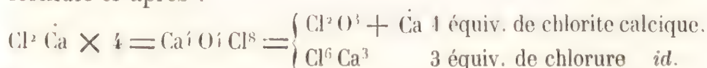
| Poids de chlorure à 100 degrés à dissoudre dans 50 litres d'eau. | Degrés de l'aréomètre de Baumé. | Volumes d'indigo décolorés. | Prix de revient des 50 litres de chlorure liquide. |
|---|---|---|---|
| Kilogrammes. | | Volumes. | fr. c. |
| 0,88 | 1 | 18,35 | 0,88 |
| 1,67 | 2 | 36,30 | 1,76 |
| 2,64 | 3 | 54,45 | 2,64 |
| 3,52 | 4 | 72,60 | 3,52 |
| 4,40 | 5 | 90,75 | 4,40 |
| 5,28 | 6 | 108,90 | 5,28 |
| 6,16 | 7 | 127,05 | 6,16 |
| 6,60 | 7 1/2 | 136,15 | 6,60 |
| 7,04 | 8 | 145,20 | 7,04 |
| 7,92 | 9 | 163,35 | 7,92 |
| 8,80 | 10 | 181,50 | 8,80 |
| 9,68 | 11 | 199,65 | 9,68 |
| 10,56 | 12 | 217,80 | 10,56 |
| 11,44 | 13 | 235,95 | 11,44 |
| 12,32 | 14 | 254,10 | 12,32 |
| 13,20 | 15 | 272,25 | 13,20 |
| 14,08 | 16 | 290,40 | 14,08 |
| 14,52 | 16 1/2 | 299,50 | 14,52 |

§ 27. De si notables différences dans la densité et la force décolorante du *chlorure de chaux* tiennent aux variations que peut subir la composition de ce corps. D'après Welter, le chlorure de chaux solide serait formé de 1 éq. de chlore, de 2 éq. de chaux et de 2 éq. d'eau; ces résultats sont conformes à ceux qu'a obtenus M. Morin. Selon ce dernier, l'hydrate de chaux le plus favorable à la fixation du chlore serait celui qui est formé de 2 éq. de chaux et de 2 éq. d'eau. Cependant, dès qu'on vient à dissoudre ce chlorure dans l'eau, il s'y décompose en chlorure de chaux neutre, formé de $Cl^2$ Ca + Aq, avec séparation de 1 éq. de chaux. Or, si une combinaison à 1 éq. de base se produit sous l'influence de l'eau, on peut concevoir que des circonstances en apparence très indifférentes, un simple abaissement de température, une légère pression, l'emploi d'un hydrate calcique plus riche en eau, puissent donner naissance à un composé plus riche en chlore. (Voy. notre *Introd. à l'Ét.*. p. 82-83.)

§ 28. Examinons maintenant les substances qui peuvent se rencontrer dans le *chlorure de chaux*.

Le *chlorure de chaux* solide contient toujours un excès de chaux ; cet excès de base prévient la décomposition trop prompte du chlorure qui aurait lieu inévitablement par l'action déplaçante de l'acide carbonique de l'air, lequel, en s'emparant de la chaux, mettrait le chlore en liberté.

Le chlorure calcique se trouve aussi en forte proportion dans le *chlorure de chaux ;* car dans l'opinion de ceux qui ne reconnaissent pas ce dernier chlorure comme un composé de chlore uni avec un oxide, mais qui l'envisagent comme un mélange de chlorite et de chlorure calcique, il n'y aurait pas moins de 3 éq. de chlorure pour 1 éq. de chlorite, ce que démontre la formule ci-après :



$$Cl^2\dot{C}a \times 4 = Ca^4O^4Cl^8 = \begin{cases} Cl^2O^3 + \dot{C}a & \text{1 équiv. de chlorite calcique.} \\ Cl^6Ca^3 & \text{3 équiv. de chlorure } \textit{id.} \end{cases}$$

Si de ce mélange on peut, au moyen d'un acide, enlever tout le chlore qui s'y trouve, comme si celui-ci était effectivement combiné simplement avec la chaux, cela tient à ce que l'eau, venant à se décomposer en présence du chlorure, il se produit du chloride hydrique qui, agissant à son tour sur l'acide chloreux du chlorite, le transforme en eau et en chlore. Indépendamment de cette quantité de chlorure calcique qu'on doit naturellement admettre dans le *chlorure de chaux*, il en existe une autre encore, due à l'élévation de température qui a lieu au moment où le chlore se combine avec la chaux, circonstance dans laquelle il se forme simultanément du chlorate et du chlorure. Voyez notre *Introd. à l'Ét.*, p. 84. Le chlorate qui accompagne le chlorure calcique est soluble en partie dans l'eau et forme avec la chaux un composé peu soluble. La présence de ces deux sels modifie toujours le pouvoir décolorant du *chlorure de chaux*, solide ou liquide.

§ 29. **Applications.** Le chlorure de chaux, qui, comme nous l'avons vu, sert à préparer les *chlorures de potasse* et *de soude*, joue un des rôles les plus importants dans l'industrie de la

toile peinte, ainsi que dans le blanchiment des tissus de chanvre, de lin et de coton. On s'en sert comme des *chlorures de potasse* et *de soude* dans le traitement des tissus genre fond blanc garancé. On l'emploie en outre pour enlever du blanc sur fond rouge turc, et c'est là une des plus belles découvertes faites dans l'industrie de l'indienne. Toutes ses applications découlent de la propriété qu'il possède d'abandonner son chlore en présence de l'acide le plus faible, de pouvoir, lorsqu'il contient un excès de base, être en contact avec la plupart des couleurs sans les détruire, et même aviver celles-ci tout en purifiant les parties blanches du tissu qui peuvent avoir été réservées.

§ 30. **Essais des composés du chlore.** Indépendamment de l'avantage que trouve le fabricant à pouvoir apprécier la valeur des produits qui lui sont livrés par le commerce, il y en a un tout aussi grand pour lui à connaître la force décolorante des combinaisons chlorées sous un volume ou un poids donné, vu qu'il y a des opérations où des intérêts majeurs sont mis en jeu, et dont le succès dépend du degré de concentration de ces combinaisons. L'emploi d'une dissolution trop faible ou trop forte peut, en effet, avoir les plus fâcheuses conséquences.

Si l'on parvient à connaître le nombre de litres ou de fractions de litres du chlore qui se trouve dans un poids donné de chlorure de chaux sec, ou dans un volume aussi déterminé de chlorure de chaux liquide, il est évident qu'on aura tous les éléments nécessaires, non seulement pour être fixé sur la valeur de ces produits, mais encore pour connaître leur pouvoir décolorant.

Ce résultat a été obtenu au moyen de plusieurs procédés que nous indiquerons successivement. Tous ont pour base une réaction bien définie du chlore sur un corps convenablement choisi et qui devient manifeste au moment où elle s'accomplit par un phénomène constant et invariable, que nous appelons le point d'arrêt. (Voyez à ce sujet notre *Introd. à l'Ét.*, p. 785.)

Si deux dissolutions aqueuses, l'une de chlore et l'autre d'in-

digo, sont faites de telle sorte que la première contienne un volume de chlore égal à son propre volume, et que la seconde soit tellement étendue que, pour être complétement décolorée, elle absorbe un volume de la dissolution de chlore égal au sien, il est évident qu'on pourra faire servir à deux fins ces deux dissolutions. Avec la dissolution d'indigo on pourra doser une préparation de chlore; le *point d'arrêt* sera celui où une dissolution de chlore, dont le *titre est inconnu*, cessera de décolorer la dissolution d'indigo, et commencera à se colorer. La dissolution titrée de chlore pourra à son tour servir à doser l'indigo; mais ici le point d'arrêt sera le moment où une dissolution d'indigo à *titre inconnu* deviendra incolore par l'addition d'une dissolution titrée de chlore.

Cette altération mutuelle du chlore par l'indigo et de celui-ci par le chlore, que Descroizilles mit à profit d'abord pour estimer la richesse de la matière colorante des indigos du commerce, fut appliquée par Welter au dosage du *chlorure de chaux;* et enfin un de nos plus illustres chimistes, M. Gay-Lussac, auquel nous sommes redevables déjà de tant d'instruments de précision, dota notre industrie du *chloromètre* et d'une *Instruction sur la Chlorométrie*, qui sont basés sur cette altération. A l'exemple de Welter, il prit pour unité décolorante celle du chlore pur et sec, à la pression de $0^m,76$ et à la température de 0°. D'après cela, un indigo du commerce le plus pur possible étant dissous dans neuf fois son poids d'acide sulfurique, on étend cette dissolution d'une quantité d'eau telle que 1 vol. de chlore puisse décolorer 10 vol. de cette dissolution, et on obtient la liqueur que M. Gay-Lussac appelle teinture d'épreuve. Chaque volume de cette teinture décolorée constitue un degré divisible en 10 parties.

« En prenant, dit M. Gay-Lussac, 10 grammes de *chlorure* » *de chaux*, et le dissolvant dans l'eau, de manière à former » 1 litre de liquide, le nombre de volume d'indigo ou degré, dé- » truit par un volume de la dissolution du chlorure, indiquera le

» nombre de dixième de litres de chlore que celle-ci contient. » Par conséquent, 1 kilogramme de chlorure de chaux dont le » titre aurait été ainsi déterminé, et serait par exemple de 7°,6 » ou 76 centièmes, contiendrait 76 litres de chlore. » Le chlorure de chaux le plus pur, en admettant la composition de Welter, devrait en fournir $101^{lit.},21$.

§ 31. Le principe posé, il nous reste à étudier les instruments au moyen desquels il peut être appliqué, ainsi que les manipulations qui s'y rattachent.

Ces instruments se composent : 1° d'une petite balance; 2° d'un poids de 5 grammes; 3° d'un mortier de porcelaine pour la pulvérisation du *chlorure de chaux*, dont la dissolution ainsi favorisée assurera l'exactitude de l'opération; 4° d'une éprouvette à pied M, sur laquelle est un trait marqué *r*, qui correspond à $0^{lit.},5$ ; 5° d'un agitateur en verre *o*, destiné à remuer le mélange de la dissolution de chlorure avec les eaux de lavage qu'on introduit dans l'éprouvette ; 6° d'une petite pipette graduée F, contenant, au trait *n*, 2,5 cent. cub. de liquide : cette pipette sert à prendre un volume déterminé de chlorure de chaux ; 7° d'un grand verre à boire V, qu'on place ordinairement sur une feuille de papier blanc : c'est dans ce verre que l'on fait réagir le chlore sur la teinture d'épreuve ; 8° d'une burette graduée A, avec laquelle on mesure le volume de la teinture d'épreuve employée : chaque grande division correspond à la capacité de la pipette graduée F; 9° d'un tube B, gradué comme la burette A, mais en sens inverse (*fig*. 1). Voyons maintenant comment on procède à cette opération.

Il faut se procurer d'abord un échantillon qui représente autant que possible la moyenne de la qualité du chlorure dont on veut faire l'essai. On en pèse 5 grammes, que l'on broie avec un peu d'eau dans le mortier, de manière à en faire une bouillie claire, qui est ensuite délayée dans une plus grande quantité d'eau; on décante dans l'éprouvette M', puis on broie de nouveau le résidu, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ne reste

plus de chlorure dans le mortier. Ce dernier est alors rincé, et l'on verse les eaux de lavage dans l'éprouvette, en y ajoutant, s'il est nécessaire, de l'eau distillée jusqu'au trait *r*; après quoi on agite fortement le tout, afin de le rendre homogène. On remplit la burette graduée A, de la teinture d'épreuve, jusqu'au signe *o*. On en verse dans le verre V une quantité moindre que celle qu'on suppose devoir être décolorée; puis, à l'aide de la pipette graduée F, on mesure, et l'on fait couler rapidement au fond de cette teinture 2,5 cent. cub. de la dissolution de chlorure. Si la teinture est complétement décolorée, on ajoute une nouvelle quantité de teinture, et l'on parvient ainsi à connaître approximativement la force décolorante du chlore.

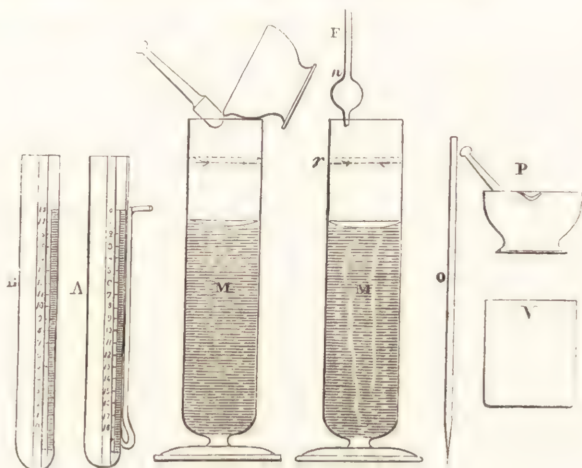



Fig. 1.

Ce procédé n'est point infaillible, et ce qui le prouve, c'est que souvent des opérateurs habiles, loin de tomber d'accord sur le titre d'un même chlorure de chaux, se sont écartés de 15 à 20 pour 100. Ces erreurs peuvent être attribuées, soit à l'emploi d'une solution sulfurique d'indigo déjà altérée par le temps, soit à la manière plus ou moins brusque dont on fait le mélange du chlorure avec la teinture d'épreuve, attendu que, dans de certaines limites du moins, il y a d'autant plus d'indigo dé-

coloré que l'addition du chlorure est plus rapide. Enfin, une circonstance qui peut occasionner des erreurs non moins notables, c'est la difficulté de saisir le *point d'arrêt*. Ce point est celui où la liqueur d'épreuve, cessant d'être décolorée par le chlore qui a été complétement absorbé, commence à se colorer en une teinte légèrement verdâtre.

D'après ces observations, on ne doit pas s'étonner que ce procédé de dosage du chlore ait été abandonné : si nous sommes entré à son sujet dans de si grands détails, c'est qu'on l'emploie ordinairement pour estimer la valeur tinctoriale des indigos du commerce.

§ 32. M. Morin, de Genève, qui a été un des premiers à signaler les inconvénients inhérents à l'emploi de l'indigo comme liqueur d'épreuve, a proposé de substituer à celle-ci une solution de *chlorure manganeux*, et cela parce que ce sel, en contact avec du *chlorure de chaux*, se transforme subitement en suroxide manganique capable de dégager une quantité de chlore précisément égale à celle qui se trouve à l'état décolorant dans le *chlorure de chaux*. La quantité de chlorure manganeux décomposée fait donc connaître la quantité de suroxide produit, et, partant, celle du chlore. Mais les résultats de cette réaction ne peuvent être constants, parce que d'une part la quantité de chaux libre qui existe dans le chlorure peut, dans certaines circonstances, influencer les résultats de la réaction, et parce que, d'une autre, il n'est pas facile pour tout le monde de saisir le moment où une solution cesse d'être précipitée par une autre. Or, dans l'essai du *chlorure de chaux* par le chlorure manganeux, le moment où le suroxide manganique cesse de se former est précisément le *point d'arrêt*. Ce procédé n'a pas été, que je sache, employé jusqu'ici dans l'industrie.

§ 33. Un autre procédé a été proposé par M. Penot (1) ; il

---

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. IV, p. 285.

est basé sur la destruction du sulfure barytique par le chlore, en présence de l'eau.

Durant cette destruction, 1058 grammes, ou 1 éq. de sulfure barytique, absorbent toujours, en se décomposant, 442 grammes, ou 1 éq. de chlore, pour former du chlorure barytique accompagné d'un dépôt de soufre. Dès lors, une dissolution titrée de sulfure barytique étant versée dans une dissolution de *chlorure de chaux* dont on veut évaluer le pouvoir décolorant, il n'y aura qu'à saisir le moment où cette solution titrée de sulfure cessera d'être décomposée pour connaître la quantité de chlore qui se trouve dans le chlorure. A cet effet, on prendra un papier imprégné de nitrate plombique en dissolution; dès que le chlore du chlorure aura été absorbé par la quantité de sulfure barytique proportionnelle à sa force décolorante, l'addition d'une nouvelle proportion de ce sulfure aura pour résultat de donner à la liqueur la propriété de brunir ce papier. Ce sera le *point d'arrêt* et le moment où il faudra évaluer la quantité de sulfure consommé.

Ce procédé, quoique fondé en principe, n'en est pas moins irrationnel dans ses applications, puisqu'il comporte l'emploi d'une dissolution titrée de sulfure barytique, qui, outre la difficulté qu'elle présente d'être dosée exactement, offre l'inconvénient, non moins grave, de s'altérer par l'action de l'air.

§ 34. M. Balland, de Toul, et après lui M. Marozeau, ont proposé l'emploi d'une dissolution titrée de nitrate mercureux. Ce dernier sel, en contact avec un chlorure alcalin, se transforme, comme on le sait, en chlorure mercureux insoluble, lequel est susceptible d'absorber une quantité de chlore égale à celle qu'il renferme lui-même pour se transformer en chlorure mercurique soluble. Ces deux chimistes, tout en se servant de la même liqueur, et en vertu du même principe, ne l'ont pas utilisée l'un comme l'autre. M. Balland verse directement sa dissolution de nitrate mercureux dans la solution de *chlorure de chaux*: il y a production simultanée de chlorure mercureux et

de chlore ; mais celui-ci, au lieu de se dégager, se combine avec le chlorure mercureux, et le fait passer à l'état de chlorure mercurique ; en sorte que le précipité formé d'abord disparaît bientôt. Dès qu'il n'y a plus de chlore libre, la dissolution du précipité s'arrête ; et ce moment, que nous appelons le point d'arrêt, est choisi par M. Balland pour déterminer la quantité de nitrate mercureux employée, et, par suite, le volume ou le poids du chlore que renferme le chlorure de chaux soumis à l'essai.

§ 35. M. Marozeau prend 1 volume d'une dissolution titrée de nitrate mercureux, et y ajoute du chlorure sodique, qui transforme le nitrate en une quantité équivalente de chlorure mercureux insoluble. Sur ce précipité, il verse de la dissolution de chlorure de chaux en remuant toujours, jusqu'à ce que le précipité ait complétement disparu ; c'est là le *point d'arrêt*.

Employé par des personnes inexpérimentées, ce procédé peut induire en erreur, soit parce que la liqueur d'épreuve n'aura pas été bien dosée, ou que, bien dosée, elle aura subi des altérations, soit enfin parce que la précipitation plus ou moins brusque du chlorure mercureux doit exercer une certaine influence sur la solubilité de ce dernier.

§ 36. M. Gay-Lussac, tout en approuvant l'emploi du nitrate mercureux, a proposé deux procédés dans lesquels on fait usage, soit d'une liqueur titrée d'acide arsénieux, soit d'une dissolution titrée de cyanure ferroso-potassique (prussiate jaune de potasse). L'application de ces corps au dosage du chlore repose sur les altérations que leur fait subir ce dernier agent, et dont on connaît le terme au moyen d'une matière colorante. Le sulfate d'indigo, par exemple, quoique destructible par le chlore, quand il est seul avec lui, n'est décomposable, dans cette circonstance, qu'autant que l'acide arsénieux ou le cyanure jaune est complétement détruit. Ainsi, en versant du chlore dans une dissolution d'acide arsénieux, colorée par le sulfate d'indigo, celui-ci ne sera attaqué qu'autant que tout l'acide ar-

sénieux aura été transformé en acide arsénique aux dépens de l'oxigène de l'eau qui est en présence ; d'après l'équation : $Cl^4 + H^4O^2 + As^2O^3 = Cl^4H^4 + As^2O^5$.

De même en versant du chlore dans une dissolution de cyanure jaune, rendu acide et coloré en vert par le sulfate d'indigo, celui-ci ne sera détruit et ne repassera au jaune qu'autant que tout le cyanure ferroso-potassique (cyanure jaune) aura été transformé en cyanure ferrico-potassique (cyanure rouge) ; voyez l'équation :



$$Cl^2 + 2\,(Fe\,Cy^2 + K^2\,Cy^4) = (Fe^2\,Cy^6 + K^3\,Cy^6) + Cl^1\,K.$$

Qu'on fasse usage d'acide arsénieux ou de cyanure, l'instant où l'indigo ajouté commence à se décolorer est le *point d'arrêt*.

Dans ces deux derniers procédés, comme dans celui où il a fait usage de la dissolution sulfurique d'indigo, M. Gay-Lussac a pris pour unité de force décolorante du chlore la force décolorante d'un volume de chlore sec, à la température zéro et sous la pression de $0^m,760$, dissous dans un égal volume d'eau. Cette unité a été ensuite divisée en 100 *parties égales ou degrés ;* et c'est d'une pareille solution normale de chlore qu'il s'est servi pour titrer sa dissolution normale d'acide arsénieux ; car celle-ci doit être étendue de telle sorte que, mise en contact avec un volume de la solution normale du chlore égal au sien, les deux liqueurs se détruisent réciproquement.

Voici d'ailleurs comment s'exprime M. Gay-Lussac, relativement à la manière dont il a préparé les liqueurs d'épreuve et titré le chlorure de chaux :

« Nous fixerons à 10 gr. le poids du chlorure de chaux soumis » à l'essai, et nous le dissoudrons dans l'eau, de manière que » le volume total de la dissolution soit égal à 1 litre, dépôt com- » pris. Si l'on prend un volume constant de cette dissolution, » 10 cent. cubes, par exemple, divisés en 100 parties égales, » et qu'on y verse peu à peu la dissolution arsénieuse, mesurée » en mêmes parties, jusqu'à ce que le chlore soit détruit, la

» force du chlorure sera proportionnelle au nombre de parties » de la dissolution arsénieuse que le chlorure aura exigées. Le » chlorure a-t-il détruit 100 parties de dissolution arsénieuse, » le chlorure sera au titre normal de 100° ; s'il a détruit seulement 80 parties de dissolution arsénieuse, il sera au titre » de 80°, etc.

» Cette manière d'opérer est assurément très simple, puisque » le titre du chlorure est donné immédiatement par le volume » de la dissolution normale arsénieuse, qui a été détruit ; mais » elle est peu exacte. En effet, en versant la dissolution arsénieuse, qui est très acide, dans le chlorure de chaux, celui-ci » devient bientôt très acide lui-même ; du chlore se dégage en » abondance, et l'essai est rendu très inexact.

» Si l'on verse, au contraire, la dissolution de chlorure de » chaux dans la dissolution arsénieuse, cet inconvénient n'a » pas lieu, le chlore trouvant toujours de l'acide arsénieux sur » lequel il agit, à quelque degré de dilution qu'ils soient l'un et » l'autre ; mais alors le titre du chlorure n'est pas donné immédiatement, car il est en raison inverse du nombre de parties » qu'il aura fallu en employer pour détruire la mesure de dissolution arsénieuse. S'il a fallu 50 parties de chlorure, le titre » sera $100 \times \frac{100}{50} = 200°$ ; s'il en a fallu 200, le titre sera » $100 \times \frac{100}{200} = 50°$, etc. Néanmoins cet inconvénient n'est » pas très grave, puisqu'il se réduit à consulter une table dans » laquelle on trouve le titre correspondant à chaque volume de » chlorure employé pour détruire la mesure constante de dissolution arsénieuse. »

Voici cette table telle qu'elle a été publiée par M. Gay-Lussac (*Annales de chimie et de physique*, t. LX) :

| Chlore employé. | Titre correspondant. | Chlore employé. | Titre correspondant. | Chlore employé. | Titre correspondant. | Chlore employé. | Titre correspondant. | Chlore employé. | Titre correspondant. | Chlore employé. | Titre correspondant. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10° | 1000 | 51° | 196 | 92° | 109 | 133° | 75,2 | 174° | 57,5 | 215° | 46,5 |
| 11 | 909 | 52 | 192 | 93 | 107 | 134 | 74,6 | 175 | 57,1 | 216 | 46,3 |
| 12 | 833 | 53 | 189 | 94 | 106 | 135 | 74,1 | 176 | 56,8 | 217 | 46,1 |
| 13 | 769 | 54 | 185 | 95 | 105 | 136 | 73,5 | 177 | 56,5 | 218 | 45,9 |
| 14 | 714 | 55 | 182 | 96 | 104 | 137 | 73,0 | 178 | 56,2 | 219 | 45,7 |
| 15 | 667 | 56 | 179 | 97 | 103 | 138 | 72,5 | 179 | 55,9 | 220 | 45,5 |
| 16 | 625 | 57 | 175 | 98 | 102 | 139 | 71,9 | 180 | 55,5 | 221 | 45,2 |
| 17 | 588 | 58 | 172 | 99 | 101 | 140 | 71,4 | 181 | 55,3 | 222 | 45,0 |
| 18 | 555 | 59 | 169 | 100 | 100 | 141 | 70,9 | 182 | 54,9 | 223 | 44,8 |
| 19 | 526 | 60 | 167 | 101 | 99 | 142 | 70,4 | 183 | 54,6 | 224 | 44,6 |
| 20 | 500 | 61 | 164 | 102 | 98 | 143 | 69,9 | 184 | 54,3 | 225 | 44,4 |
| 21 | 476 | 62 | 161 | 103 | 97,1 | 144 | 69,4 | 185 | 54,1 | 226 | 44,2 |
| 22 | 454 | 63 | 159 | 104 | 96,1 | 145 | 69,0 | 186 | 53,8 | 227 | 44,0 |
| 23 | 435 | 64 | 156 | 105 | 95,2 | 146 | 68,5 | 187 | 53,5 | 228 | 43,8 |
| 24 | 417 | 65 | 154 | 106 | 94,3 | 147 | 68,0 | 188 | 53,2 | 229 | 43,6 |
| 25 | 400 | 66 | 151 | 107 | 93,4 | 148 | 67,6 | 189 | 52,9 | 230 | 43,5 |
| 26 | 385 | 67 | 149 | 108 | 92,6 | 149 | 67,1 | 190 | 52,6 | 231 | 43,3 |
| 27 | 370 | 68 | 147 | 109 | 91,7 | 150 | 66,7 | 191 | 52,4 | 232 | 43,1 |
| 28 | 357 | 69 | 145 | 110 | 90,9 | 151 | 66,2 | 192 | 52,1 | 233 | 42,9 |
| 29 | 345 | 70 | 143 | 111 | 90,1 | 152 | 65,8 | 193 | 51,8 | 234 | 42,7 |
| 30 | 333 | 71 | 141 | 112 | 89,3 | 153 | 65,4 | 194 | 51,5 | 235 | 42,5 |
| 31 | 323 | 72 | 139 | 113 | 88,5 | 154 | 64,9 | 195 | 51,3 | 236 | 42,4 |
| 32 | 312 | 73 | 137 | 114 | 87,7 | 155 | 64,5 | 196 | 51,0 | 237 | 42,2 |
| 33 | 303 | 74 | 135 | 115 | 86,9 | 156 | 64,1 | 197 | 50,8 | 238 | 42,0 |
| 34 | 294 | 75 | 133 | 116 | 86,2 | 157 | 63,7 | 198 | 50,5 | 239 | 41,8 |
| 35 | 286 | 76 | 131 | 117 | 85,5 | 158 | 63,3 | 199 | 50,3 | 240 | 41,7 |
| 36 | 278 | 77 | 130 | 118 | 84,7 | 159 | 62,9 | 200 | 50,0 | 241 | 41,5 |
| 37 | 271 | 78 | 128 | 119 | 84,0 | 160 | 62,5 | 201 | 49,7 | 242 | 41,3 |
| 38 | 263 | 79 | 127 | 120 | 83,3 | 161 | 62,1 | 202 | 49,5 | 243 | 41,1 |
| 39 | 256 | 80 | 125 | 121 | 82,6 | 162 | 61,7 | 203 | 49,3 | 244 | 41,0 |
| 40 | 250 | 81 | 123 | 122 | 82,0 | 163 | 61,4 | 204 | 49,0 | 245 | 40,8 |
| 41 | 244 | 82 | 122 | 123 | 81,3 | 164 | 61,0 | 205 | 48,8 | 246 | 40,6 |
| 42 | 238 | 83 | 120 | 124 | 80,6 | 165 | 60,6 | 206 | 48,5 | 247 | 40,5 |
| 43 | 233 | 84 | 119 | 125 | 80,0 | 166 | 60,2 | 207 | 48,3 | 248 | 40,3 |
| 44 | 227 | 85 | 118 | 126 | 79,4 | 167 | 59,9 | 208 | 48,1 | 249 | 40,2 |
| 45 | 222 | 86 | 116 | 127 | 78,7 | 168 | 59,5 | 209 | 47,8 | 250 | 40,0 |
| 46 | 217 | 87 | 115 | 128 | 78,1 | 169 | 59,1 | 210 | 47,6 | | |
| 47 | 213 | 88 | 114 | 129 | 77,5 | 170 | 58,8 | 211 | 47,4 | | |
| 48 | 208 | 89 | 112 | 130 | 76,9 | 171 | 58,5 | 212 | 47,1 | | |
| 49 | 204 | 90 | 111 | 131 | 76,3 | 172 | 58,1 | 213 | 46,9 | | |
| 50 | 200 | 91 | 110 | 132 | 75,7 | 173 | 57,8 | 214 | 46,7 | | |

La liqueur normale de chlore étant employée à titrer ou à vérifier la dissolution normale d'acide arsénieux, et réciproquement, nous allons dire un mot de leur préparation.

§ 37. *Préparation de la liqueur normale de chlore.* Deux procédés proposés par M. Gay-Lussac sont applicables à cette préparation. L'un consiste à remplir de chlore sec, à une température et à une pression déterminées, un flacon bouché à l'émeri. Ce flacon, fermé d'un bouchon, est renversé de manière que le goulot plonge dans une dissolution rendue légèrement alcaline par la potasse, la soude ou la chaux. On ouvre le flacon pour y faire pénétrer le liquide, et le chlore ne tarde pas à être absorbé, surtout quand, après avoir fermé de nouveau le flacon, on l'agite et on le rouvre, l'orifice du goulot plongeant toujours dans la solution alcaline.

Le volume du liquide qui est entré dans le flacon étant égal à celui du chlore absorbé, et l'air qui pouvait s'y trouver mélangé n'ayant exercé aucune action, il suffit, pour connaître le volume du chlore à zéro, de corriger le volume de la dissolution de l'influence qu'a pu exercer la pression et la température dont on doit avoir pris note au commencement de l'opération. Le degré de température du chlore servira non seulement à calculer les effets de la dilatation, mais encore à connaître la tension de la vapeur d'eau, dans le cas où l'on aurait employé du chlore humide.

L'autre procédé consiste à recueillir le chlore gazeux qui se dégage d'un poids de suroxide manganique tel que, traité par le chloride hydrique, il y ait un litre de chlore sec, à 0°, et à 0$^{m}$,76, mis en liberté. On sait que 3,980 de suroxide manganique fournissent un litre de chlore; mais comme les suroxides manganiques du commerce ne sont point purs, M. Gay-Lussac conseille de commencer par évaluer le volume d'oxigène qu'un poids donné de suroxide peut produire. Ce volume d'oxigène, déterminé par une opération bien simple, fera connaître la quantité de suroxide à employer, attendu que chaque volume

d'oxigène, dégagé du suroxide manganique par l'acide sulfurique, représente exactement le double de son volume en chlore. En supposant donc que 3 gr. de suroxide aient fourni 344, 7 c.c. d'oxigène, on n'aura qu'à dire :

344,7 : 3 gr. : : 500 c.c. d'oxigène, représentant 1 lit. de chlore, : x
= 4gr.,352

qui est la quantité de suroxide capable de fournir un litre de chlore.

§ 38. *Préparation de la liqueur normale d'acide arsénieux.* Cette préparation peut se faire de deux manières. Dans un cas, l'acide arsénieux, finement pulvérisé, est mis en contact à chaud avec une certaine quantité de chloride hydrique exempt d'acide sulfureux, et étendu de la moitié de son volume d'eau. On élève la température jusqu'à l'ébullition du liquide, afin de le saturer d'acide arsénieux; la dissolution refroidie, il ne faut plus, pour pouvoir s'en servir, que l'amener, par des additions d'eau, à un degré de dilution tel qu'elle absorbe exactement un volume égal au sien, de la dissolution normale de chlore.

Dans l'autre cas, on pèse 4gr, 439 d'acide arsénieux qu'on fait dissoudre à chaud dans 20 à 30 gr. de chloride hydrique. Quand on juge que la dissolution est opérée, on étend d'eau le liquide, de manière à en former 1 litre, qui constitue la liqueur normale.

§ 39. *Manière de procéder à l'essai du chlorure de chaux.* Pour essayer convenablement ce chlorure, il faut prélever symétriquement, dans la masse, des échantillons qu'on mélange ensuite de manière à former un échantillon moyen, et dont on pèse 10 gr. (1). Ce chlorure, introduit dans un mortier, doit être dissous dans l'eau avec les précautions que nous avons déjà indiquées § 31. On remplit de cette dissolution jusqu'au zéro une burette graduée semblable à la burette A, p. 31, dont

(1) Lorsqu'à défaut de litre gradué on se sert de l'éprouvette M, p. 31, de demi-litre de capacité, on ne doit peser que 5 grammes de chlorure.

100 divisions = 10 c.c. D'une autre part, on verse dans le vase V 10 c.c. de dissolution *normale d'acide arsénieux*, légèrement colorée par le sufate d'indigo. Pendant que, d'une main, l'on tient le vase V, en imprimant au liquide un mouvement giratoire, de l'autre, on y fait tomber peu à peu le chlorure de la burette A. La couleur s'affaiblit bientôt, et il arrive même qu'on est obligé de la rétablir par l'addition de quelques gouttes d'indigo. En versant le chlorure avec précaution, il y a un moment où la dissolution se décolore spontanément et devient aussi claire que l'eau.

Dans l'essai des chlorures, le chlore étant employé, non seulement à l'oxidation de l'acide arsénieux, mais encore à la destruction de l'indigo avec lequel on a coloré la liqueur normale, il faut, pour connaître le titre exact d'un chlorure, évaluer préalablement les degrés ou fractions de degrés de ce chlorure nécessaires pour décolorer une goutte d'indigo, multiplier ces degrés ou fractions par le nombre de gouttes d'indigo employées, et retrancher de ce produit la somme des degrés chlorométriques obtenus d'abord.

Le mesurage de la liqueur normale arsénieuse peut se faire avec une pipette de même forme que la pipette P, *fig.* 1, mais dont la capacité au trait *n* corresponde à 10 c. c. Toutefois, comme, par l'aspiration dans le remplissage de la pipette, on est exposé à avaler de cette liqueur, mieux vaut, ainsi que le recommande M. Gay-Lussac, faire usage d'un tube gradué, dont l'extrémité ouverte est coupée en forme de sifflet. On le remplit de la liqueur normale jusqu'au trait correspondant à 10 c. c., et on le verse dans le vase V.

§ 40. Quand, pour essayer du chlorure de chaux, on manque des instruments gradués qui font partie du chloromètre de M. Gay-Lussac, et que l'on n'a à sa disposition que des tubes, burettes, pipettes graduées en centimètres cubes sans destination, on peut néanmoins faire des essais rigoureux, en s'y prenant de la manière suivante.

On dissout 12$^{gr}$,4 d'acide arsénieux, ou la centième partie

de son équivalent, dans de l'eau chargée de chloride hydrique, de manière à former un litre de liquide. C'est ce qui constitue la *liqueur normale*. Ces 12gr,4 d'acide arsénieux, s'ils devaient être transformés en acide arsénique par du chlore, exigeraient, d'après la formule page 35, 2 centièmes d'équivalent de chlore, c'est-à-dire 8gr,8853 ; mais comme ils ne sont pas absorbés en totalité et qu'on peut n'en prendre que la dixième, la centième ou la millième partie, il suffit d'établir combien 1 centimètre cube contient d'acide arsénieux, et combien aussi cette quantité d'acide représente de chlore.

On trouvera que 1 c. c. de dissolution contient 0gr,0124 d'acide arsénieux représentant 0gr,008853 de chlore.

J'admets maintenant qu'à l'aide d'un tube, d'une pipette, d'une burette ou de tout autre instrument gradué, on mesure 10, 15, 20 ou 50 c. c. de dissolution arsénieuse, adoptons ce dernier nombre, et que cette dissolution une fois introduite dans un vase, on y verse, avec les précautions déjà indiquées plus haut, la quantité de chlorure de chaux nécessaire pour la transformer en acide arsénique, il est évident que, quel que soit le poids ou le volume déterminé du chlorure de chaux employé pour cette transformation, il ne contiendra ni plus ni moins que 50 fois 0,008853 de chlore en poids, c'est-à-dire 0gr,44265. Ce poids de chlore déterminé, on en connaîtra le volume en posant la proportion :

442,65 de chlore : 140lit (1) : : P poids du chlore : X.

En résumé, connaissant le nombre de centimètres cubes de la dissolution d'acide arsénieux employé pour absorber le chlore d'un volume de chlorure, il suffit, pour savoir quel est le volume du chlore qui se trouve dans un volume quelconque de ce même chlorure, de multiplier le chiffre exprimant le cen-

(1) 140 est le nombre de litres de chlore à 0° temp. et 0m,76 de pression, que produisent 442gr,65 de chlore ou son équivalent.

timètre cube de la dissolution arsénieuse par 0,008853, qui est le poids du chlore. Pour m'appuyer d'un exemple, je suppose qu'on veuille connaître le nombre de litres de chlore contenu dans un litre de chlorure de chaux, on procédera à l'essai en observant toutes les précautions recommandées. Si 75 c. c. de dissolution arsénieuse ont exigé 50 c. c. de chlorure, ces 50 c. c. contiendront 75 $\times$ 0$^{gr}$,008853, ou 6$^{gr}$,6396, ou bien d'après la proportion 442,65 : 140 : : 6,6396 : x = 2$^{lit}$,072 de chlore. Mais comme ces 50 c. c. de chlorure de chaux ne représentent que la vingtième partie du litre de chlorure, on devra multiplier 1$^{lit}$,072 par 20, et l'on aura pour produit 41$^{lit}$,44 ou le nombre de litres de chlore à 0°, et 0$^{m}$,76 de pression qui se trouvent dans le litre du chlorure de chaux.

Afin d'abréger ces calculs, nous avons composé un petit tableau d'après lequel le nombre de centimètres cubes de la dissolution arsénieuse étant une fois connu, on a immédiatement la quantité correspondante de chlore, soit en poids, soit en volume.

| | Chl. en poids. | Chl. en vol |
|---|---|---|
| | g. | cent. cubes. |
| 1 centim. cube de liq. représente. | 0,008853 | 2,8 |
| 2 . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,017707 | 5,6 |
| 3 . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,026559 | 8,4 |
| 4 . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,035412 | 11,2 |
| 5 . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,044265 | 14,0 |
| 6 . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,053118 | 16,8 |
| 7 . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,061971 | 19,6 |
| 8 . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,070824 | 22,4 |
| 9 . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,079677 | 25,2 |

Pour les nombres d'un ordre plus élevé, il suffit d'additionner les chiffres des unités correspondantes, en déplaçant la virgule vers la droite.

Muni d'une balance, on pourrait à la rigueur se passer d'instruments gradués pour faire cet essai. Il ne s'agirait que de peser une fraction décimale du poids total de la liqueur *normale d'épreuve*, ainsi que la quantité de chlorure de chaux néces-

saire pour la décomposer, et l'on aurait tous les éléments propres à la solution du problème.

*Chloride hydrique.*

Formule. . . . . = $Cl^2 H^2$
Équivalent. . . . = 455,13

§ 41. Ce composé est gazeux à la pression et à la température ordinaires. Il se dissout dans l'eau en très forte proportion. 1 litre d'eau absorbe à la température de 20°.464 litres de chloride hydrique. Cette solution, connue depuis longtemps dans le commerce, a d'abord été désignée sous les noms d'*esprit de sel*, d'*acide marin*, d'*acide muriatique*, d'*acide hydrochlorique*, et enfin sous celui d'*acide chlorhydrique*.

Le chloride hydrique est toujours un produit du commerce; il provient de la décomposition du sel marin au moyen de l'acide sulfurique, et peut contenir : 1° de l'acide sulfurique, 2° de l'acide sulfureux, 3° du chlore, 4° du chlorure ferrique, 5° du sulfate sodique, 6° enfin de l'eau dans des proportions variables. Pour savoir s'il contient de l'acide sulfurique, il suffit d'étendre d'eau le chloride hydrique et d'y verser du chlorure ou du nitrate barytique. S'il se produit un précipité blanc insoluble, ce sera une preuve de la présence de cet acide. L'acide sulfureux s'y reconnaîtra en suivant les procédés que nous avons indiqués, page 11, pour déceler ce même acide dans l'acide sulfurique. On fait aussi usage dans le même but du procédé indiqué par M. Girardin. Ce procédé consiste à verser dans le chloride hydrique une dissolution de chlorure stanneux qui détermine la formation d'un précipité jaunâtre s'il y a de l'acide sulfureux, et blanc dans le cas contraire.

Quand du chlore libre se trouve dans le chloride hydrique, celui-ci acquiert la propriété de décolorer le sulfate d'indigo et de dissoudre l'or en feuilles.

Pour savoir s'il y a du chlorure ferrique et du sulfate sodique dans le chloride hydrique, on doit faire évaporer à siccité un

certain volume de cet acide ; le résidu, dissous dans l'eau, est traité par le sulfure ammonique, et donne, dans le premier cas, un précipité noir de sulfure ferreux qu'on sépare de la liqueur par filtration. Cette liqueur, évaporée de nouveau à siccité, ne laisse de résidu qu'autant qu'elle contient du sulfate sodique.

§ 42. La proportion d'eau se déduit de la quantité d'acide réel qui se trouve dans le chloride hydrique liquide. Cette quantité peut s'évaluer, soit par la capacité de saturation de l'acide (voyez *Alcalimétrie*), soit par la connaissance du rapport qui existe entre la densité d'un acide hydraté et le poids d'acide réel qu'il renferme.

Voici, d'après Edmond Davy, la quantité d'acide réel renfermée dans 100 parties d'acide à densités différentes, à la température de 7°,22, et à la pression de $0^{m},76$.

| Densité. | Quantité d'acide. | Densité. | Quantité d'acide. | Densité. | Quantité d'acide. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,21 | 42,43 | 1,14 | 28,28 | 1,07 | 14,14 |
| 1,20 | 40,80 | 1,13 | 26,26 | 1,06 | 12,12 |
| 1,19 | 38,38 | 1,12 | 24,24 | 1,05 | 10,10 |
| 1,18 | 36,36 | 1,11 | 22,22 | 1,04 | 8,08 |
| 1,17 | 34,34 | 1,10 | 20,20 | 1,03 | 6,06 |
| 1,16 | 32,32 | 1,09 | 18,18 | 1,02 | 4,04 |
| 1,15 | 30,30 | 1,08 | 16,16 | 1,01 | 2,02 |

§ 43. **Applications.** Nous avons déjà vu que le chlorure hydrique est employé dans la fabrication du chlore ; disons maintenant qu'on l'emploie encore à préparer les chlorures ferreux, zincique et stanneux, en mettant ces métaux en contact avec une solution plus ou moins concentrée de chloride hydrique. Formant des composés généralement solubles, il sert aussi à dissoudre des oxides, des sels, des laques, qu'ils soient libres ou déposés sur tissus ; à précipiter l'indigo blanc en dissolution avec la chaux dans les cuves ; et dans le blanchiment, concurremment avec l'acide sulfurique, à décomposer les savons calcaires qui se

sont formés et fixés sur les toiles écrues par les passages de celles-ci dans un lait de chaux. Il serait trop long d'énumérer ici toutes les opérations dans lesquelles le chloride hydrique concourt, soit pour former des combinaisons, soit pour déterminer des déplacements. Les autres applications de ce corps découlent des altérations qu'il fait subir à certains composés oxidés et qu'il en éprouve lui-même ; durant cette destruction mutuelle, il se développe du chlore dont le dégagement est mis à profit pour produire différents phénomènes de décoloration ou seulement de changement de couleurs. Il ne peut pas non plus être en contact avec les composés salins riches en oxigène et dont les acides ont pris naissance indirectement, sans qu'il y ait encore destruction mutuelle dé lui-même et de ces oxacides : de cette destruction résulte du chlore, ou un de ses composés oxidés. Ainsi un vert formé d'indigo et de chromate plombique, fixé sur la toile, sera détruit en présence du chloride hydrique à un certain degré de concentration, celui-ci réagissant sur l'acide chromique et produisant du chlore qui décolore l'indigo. Dans beaucoup de circonstances aussi, les chlorates et le chloride hydrique subissent une décomposition mutuelle qui donne naissance au chlore et à l'agent oxidant le plus énergique, l'oxide chlorique.

Enfin en contact avec l'acide nitrique et les nitrates, le chloride hydrique détermine encore des phénomènes d'altération qui sont mis à profit comme moyens d'oxidation et de chloruration.

*Chlorate potassique.*

Formule . . . . . $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{Cl}}\,\dot{K}$

Équivalent. . . . . 1532,57

§ 44. Ce sel est un produit du commerce qui contient des quantités de chlorure potassique variables, suivant que sa purification a été plus ou moins parfaite. Ce chlorure se reconnaît au moyen du nitrate argentique, qui ne trouble point une dis-

solution de chlorate potassique pur, exempt de chlorure, mais détermine au contraire un précipité abondant, caillebotteux, insoluble dans l'acide nitrique et soluble dans l'ammoniaque, pour peu qu'il y ait de chlorure dans le chlorate potassique. Si une dissolution de ce chlorate ne fait que se troubler légèrement par le nitrate argentique, on peut négliger le chlorure qui s'y trouve. Dans le cas où le précipité a lieu sur-le-champ, il faut alors le recueillir, le fondre et le peser pour connaître la quantité de chlorate qu'il représente. En supposant que de 10 grammes de chlorate, dissous dans l'eau, on ait obtenu par le nitrate argentique 1,7 de chlorure argentique, on dira :

$$1794,26 : \text{équivalent de } Cl^2Ag : 932,57 : \text{équivalent de } Cl^2K$$
$$:: 1^{gr.},7 : x = 0^{gr.},883.$$

Cette quantité de chlorures peut, dans de certains cas, n'exercer aucune influence dans les opérations où l'on fait usage du chlorate; mais, attendu la différence du prix de ces deux sels, il est bon d'en tenir compte.

§ 45. **Applications.** Les applications du chlorate potassique ont été jusqu'ici très limitées. Comme agent oxidant on l'a fait entrer dans la préparation de quelques couleurs. On sait que sous l'influence d'une température plus ou moins élevée, la plupart des acides en opèrent la décomposition en produisant de l'oxide chlorique; on sait également, d'après Millon, que le chlorate potassique, décomposé par un acide, en présence d'un corps capable de s'oxider, l'acide arsénienx, par exemple, donne naissance à de l'acide chloreux, agent décolorant des plus puissants, et enfin que, traité par le chloride hydrique, il produit du chlore et de l'oxide chlorique. Les diverses propriétés de ce corps sont mises à profit pour l'enlevage des couleurs; mais comme il est peu soluble, son emploi présente des inconvénients : aussi pensons-nous que le chlorate sodique ou même le chlorate calcique le remplacerait avec avantage, si jamais les applications du genre chlorate prenaient tout le développement dont il est susceptible.

Les chlorates de soude et de chaux n'ayant été considérés jusqu'ici que comme produits de laboratoire, nous nous abstiendrons d'en parler; on trouve d'ailleurs dans les traités de chimie tout ce qui est relatif à leur préparation.

# CHAPITRE IV.

## APPENDICE AU CHLORE.

### IODE ET IODURES, BROME ET FLUOR.

*Iode.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . | 7 |
| Poids atomique. . . . | 789,75 |
| Équivalent. . . . . . | 1579,50 |

L'iode est une substance solide et cristalline d'un gris noirâtre, d'une odeur qui rappelle celle du chlore ou plutôt du chlorure de soufre, mais affaiblie, et qui enfin étant chauffée se réduit en vapeur violacée sans laisser de résidu; c'est un produit du commerce.

§ 46. **Applications.** Ce corps donne naissance à plusieurs composés doués de couleurs éclatantes, avec le plomb et le bismuth il produit des composés d'un beau jaune; avec le mercure il forme un composé d'un rouge vif, l'iodure mercurique. Mais, malheureusement, toutes ces combinaisons colorées, peu stables sous l'influence de la lumière, n'ont point encore pu être appliquées avec avantage sur les tissus. (Voyez *Couleurs d'application.*)

L'iode sert, comme réactif, à déceler la fécule, qu'il colore en bleu, et à doser la quantité d'acide sulfureux qui peut se trouver en dissolution dans l'eau. Ce dosage est basé sur ce que 1 éq. d'iode transforme en présence de l'eau 1 éq. d'acide sulfureux en acide sulfurique, d'après l'équation $I^2 + H^2O + \ddot{S} = (\dddot{S} + H^2 I^2)$ (Dupasquier).

Le fluor, le brome et leurs composés sont restés jusqu'ici sans application à la toile peinte.

# CHAPITRE V.

## PHOSPHORE ET SES COMPOSÉS OXIDÉS.

ACIDE PHOSPHORIQUE, BIPHOSPHATE CALCIQUE, PHOSPHATE SODIQUE.

### *Phosphore.*

Formule. . . . . . . P
Équivalent. . . . . . 392,28

§ 47. C'est sans doute à cause de son prix élevé que le phosphore n'a pas encore été employé dans la fabrication de l'indienne ; on pourrait cependant l'utiliser comme agent désoxidant des plus énergiques ; car nous le voyons, sous l'influence des bases salifiables, réduire l'indigo bleu et le faire passer à l'état d'indigo blanc.

### *Acide phosphorique.*

Formule. . . . . . . $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
Équivalent. . . . . . 892,28

§ 48. Cet acide est toujours un produit de laboratoire ; le procédé le plus économique pour l'obtenir consiste à décomposer le biphosphate calcique par l'acide sulfurique en présence de l'alcool, de manière à produire du sulfate calcique insoluble dans ce véhicule, et de l'acide phosphorique qui y reste en dissolution. La décomposition a lieu d'après l'équation $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,\dot{C}a + \overset{\cdot\cdot\cdot}{S} = \overset{\cdot\cdot\cdot}{S}\,\dot{C}a$ ou 1 éq. sulfate calcique insoluble $+ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ ou 1 éq. acide phosphorique soluble. Par la distillation, l'alcool se dégage, et l'acide phosphorique reste dans la cornue.

§ 49. **Applications.** Jusqu'à présent, les applications de cet acide sont très bornées ; il n'a été employé que pour l'avivage de certains genres garancés. Comme il forme avec les oxides ferrique et aluminique, qui jouent le rôle de mordants, des composés insolubles, on comprend que, dans quelques circon-

stances particulières, il doive être préféré aux acides nitrique, sulfurique, etc., qui forment avec ces mêmes oxides des composés solubles.

*Biphosphate calcique.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . | $\dddot{P}$ Ca |
| Équivalent. . . . . . | 1248,30 |

§ 50. On obtient ce sel dans les laboratoires en traitant les os calcinés par l'acide sulfurique. On introduit ces os dans un foyer à combustion, où on les fait brûler pour détruire la matière organique, jusqu'à ce qu'ils soient devenus blancs dans toutes leurs parties. On les retire alors du feu, puis on les pulvérise, et l'on en pèse 12 kilogrammes, par exemple, qu'on met dans un grand baquet avec une quantité d'eau suffisante pour former une bouillie très claire, dans laquelle on ajoute peu à peu, et en remuant, 10 kilogrammes d'acide sulfurique du commerce. Il se produit un grand développement de chaleur, et en même temps il se dégage de l'acide carbonique provenant du carbonate calcique des os. Si, après avoir ajouté tout l'acide sulfurique nécessaire, la masse se trouve encore trop compacte, on la délaie par une quantité d'eau suffisante, et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant deux ou trois jours, afin de favoriser l'action de l'acide sulfurique sur les parties qui sont restées inattaquées : on remplit alors le baquet d'eau bouillante, et l'on jette le tout sur un filtre. Le sulfate calcique y reste en grande partie, tandis que le biphosphate, ainsi qu'une petite quantité de sulfate calcique, passe dans la liqueur, que l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. En versant un peu d'eau sur le produit de cette évaporation, et en laissant reposer le liquide, on sépare par décantation le biphosphate calcique du sulfate calcique qui s'est déposé.

§ 51. **Applications.** Le biphosphate calcique a d'abord été employé à la composition de certaines *réserves,* dans le genre

*bleu cuvé*. (Voyez ce genre de fabrication.) Cette application se rattache : 1° au pouvoir qu'il a de jouer le rôle d'acide, en cédant la moitié de l'acide phosphorique qui le constitue ; 2° à la propriété que possède ce dernier acide, et avec lui l'acide arsénique, de former des combinaisons salines qui jouissent de caractères particuliers que n'ont pas d'autres sels. (Voyez notre *Intr*. à l'Et., p. 368.)

Dans ces derniers temps, on a fait servir ce biphosphate à la préparation d'un sel propre à remplacer la bouse de vache, et qu'on appelle *sel à bouser*. On obtient ce sel en ajoutant à une dissolution de biphosphate calcique du carbonate sodique, jusqu'à ce que la liqueur commence à ramener au bleu le papier de tournesol rougi par les acides. Il y a dégagement d'acide carbonique, et formation de phosphate sodique, aux dépens de la moitié de l'acide phosphorique ; l'autre moitié reste avec la chaux à l'état de phosphate calcique. En évaporant le tout dans une chaudière, on obtient une matière saline, sèche, qui n'est qu'un mélange de phosphate calcique et sodique.

*Phosphate sodique*.

| | Anhydre. | Hydraté. |
|---|---|---|
| Formule. . . . . | $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,\dot{N}a^{2}$ | $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,\dot{N}a^{2} + 24\,\dot{H}$ |
| Équivalent. . . . | 1674,08 | 4373,59 |

§ 52. C'est toujours à l'état cristallin et hydraté qu'il se trouve dans le commerce. Ses cristaux ont la forme de prismes rhomboïdaux, et sont ordinairement efflorescents. Dans la préparation de ce sel, il y a toujours formation d'une certaine quantité de sulfate sodique dont il est rare qu'il ne reste pas toujours quelques traces. On décèle la présence de ce sulfate dans une solution de phosphate sodique, en versant dans celle-ci, que l'on rend préalablement acide par du chloride hydrique pur, un peu de sel barytique, qui y détermine un précipité insoluble de sulfate barytique.

§ 53. **Applications.** Hors sa participation dans la constitution

du sel à bouser, le phosphate sodique n'a pas encore été employé dans les ateliers d'impression ; mais je le crois susceptible de recevoir un jour d'utiles et belles applications. Chauffé au rouge, il se transforme en pyrophosphate, lequel exerce sur les oxides et les sels un pouvoir dissolvant qui ne peut manquer d'être tôt ou tard mis à profit. Saturé par l'acide phosphorique, c'est-à-dire combiné avec une quantité de cet acide égale à celle qu'il renferme déjà, il forme un biphosphate qui cristallise difficilement, et qui semble pouvoir remplacer avec succès le biarséniate potassique dans toutes les circonstances où ce dernier est employé comme réserve rongeante ou comme corps destiné à s'opposer à la fixation des oxides ou des matières colorantes sur tissus. (Voyez genre *Lapis*.)

# CHAPITRE VI.

## ARSENIC ET SES COMPOSÉS.

SULFIDE HYPO-ARSÉNIEUX, SULFIDE ARSÉNIEUX, ACIDE ARSÉNIEUX, ACIDE ARSÉNIQUE, BI-ARSÉNIATE POTASSIQUE, ARSÉNIATE POTASSIQUE, ARSÉNIATE POTASSICO-CALCIQUE.

### *Arsenic.*

Formule. . . . . . . . As
Équivalent. . . . . . . 470,04

§ 54. Ce corps se trouve dans le commerce ; il est solide, d'une texture cristalline fragile, d'un gris d'acier très brillant, mais dont l'éclat est peu durable au contact de l'air. Chauffé dans un tube de verre, il doit, s'il est pur, se sublimer complétement, sans laisser de résidu ; projeté sur des charbons ardents, il brûle en produisant des vapeurs blanches et en développant une odeur alliacée des plus prononcées.

§ 55. **Applications.** Quoique depuis fort longtemps on ait utilisé les composés arsenicaux dans les opérations de la teinture proprement dite et de la toile peinte, l'arsenic métal-

lique n'a été que rarement employé. Indépendamment des combinaisons à la formation desquelles il concourt, l'arsenic, sous l'influence des bases alcalines, peut être considéré comme un agent désoxidant. Ses préparations, comme nous le verrons, servent dans des cas très différents. Les unes, les composés sulfurés, servent, avec le concours des bases salifiables, comme agents désoxidants, et, comme tels, à la dissolution de l'indigo (voyez *Bleu de pinceau*); les autres, les composés oxidés, sont employés, en raison de leur tendance, à former des combinaisons avec les oxides aluminique et ferrique; enfin plusieurs d'entre elles sont utilisées pour la formation de certains composés colorés, dont l'arsenic fait partie, sulfo-arséniate plombique et cuivrique, arsénite cuivrique.

### *Sulfide hypo-arsénieux.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . | $As^2 S^2$ |
| Équivalent. . . . . . . | 1342.41 |

Ce composé est livré dans le commerce sous le nom de *Réalgar*, à cause de sa couleur rouge.

§ 56. **Applications.** Dans les plus anciennes recettes, on le voit figurer au nombre des ingrédients qui entrent dans la composition des mordants d'alumine et même dans celle des mordants ferrugineux. Nous verrons le rôle qu'il jouait autrefois en parlant de la préparation des mordants. Quand on broie de l'indigo avec le sulfide hypo-arsénieux, et que ce mélange est traité à chaud par une solution potassique, l'indigo ne tarde pas à se dissoudre par l'action désoxidante qu'exerce sur lui le sulfide hypo-arsénieux. Dissous dans une solution alcaline caustique, il se transforme en un sulfo-sel, en subissant une décomposition partielle. Dans la dissolution de ce sulfo-sel, qui est un véritable bain de teinture, on peut plonger des tissus sur lesquels sont imprimés des sels métalliques, teindre, et obtenir ainsi une foule de nuances plus ou moins riches.

*Sulfide arsénieux.*

Formule. . . . . . . . $As^2 S^3$
Équivalent. . . . . . . 1543,58

§ 57. Ce composé, appelé *Orpiment* dans le commerce, est plus particulièrement utilisé en peinture ; mais on s'en sert aussi en toile peinte dans toutes les circonstantes où l'on fait usage du *Réalgar*. Lorsqu'il est précipité sur tissu, on utilise le pouvoir qu'il a de jouer le rôle d'acide pour le combiner avec les oxides cuivrique et plombique, employés à l'état d'acétates, et obtenir de très belles couleurs jaunes et brunes. Le sulfide arsénique n'est pas employé.

*Acide arsénieux.*

Formule. . . . . . . . $\overset{\cdots}{As}$
Équivalent. . . . . . . 1240,08

§ 58. Cet acide est plus généralement connu dans le commerce sous le nom d'*Arsenic blanc*. On le vend sous forme de morceaux vitreux, dont la masse, d'une teinte soufrée, est parfaitement transparente à l'intérieur, tandis qu'à l'extérieur elle est opaque et d'un blanc laiteux. Pour s'en servir, on est toujours obligé de le réduire en poudre, à cause de son peu de solubilité dans l'eau ; mais comme la pulvérisation n'en est pas sans danger pour les ouvriers qui se livrent à ce genre de travail, plusieurs fabricants se sont décidés à l'acheter en poudre. Sous cette forme, il est quelquefois mélangé à un corps très lourd, le sulfate barytique. Pour savoir s'il y a fraude, on chauffe à la flamme d'une lampe à alcool, dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, une petite quantité d'acide arsénieux. Si celui-ci est pur, il se volatilise sans laisser le moindre résidu, et sa vapeur se condense à une certaine distance du point qui a été chauffé, en prenant la forme de petits octaèdres réguliers.

§ 59. **Applications.** L'acide arsénieux, employé, comme nous l'avons déjà vu, à l'évaluation du pouvoir décolorant des composés du chlore, où il joue le rôle de corps oxidable, entre dans la préparation de plusieurs mordants, et notamment dans celle des mordants violets et lilas garancés. Se comportant, soit comme base, soit comme acide très faible, il est quelquefois introduit dans des bains de teinture pour neutraliser les substances salifiables qui peuvent s'y développer. Il est aussi utilisé à l'état d'*arsénite de potasse*, qu'on obtient en dissolvant à chaud l'acide arsénieux dans une lessive caustique à 12° B. L'acide arsénieux concourt à la formation des arséniates chromique et potassique. Et enfin, combiné avec l'oxide cuivrique, il constitue l'arsénite cuivrique, connu dans le commerce sous les noms de vert de *Schéele* et vert de *Schweinfurth*.

### *Acide arsénique.*

Formule. . . . . . . . . $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{A}s}$
Équivalent. . . . . . . 1440,08

§ 60. Cet acide n'est point fourni par le commerce ; c'est toujours un produit de laboratoire : on l'obtient en faisant bouillir ensemble, dans une cornue de verre munie d'un récipient :

| | | |
|---|---|---|
| Acide arsénieux. . . . . . . . | | 8 parties. |
| Chloride hydrique hydraté. . . | D = 1,2 | 2 |
| Acide nitrique. . . . . . . . . . | D = 1,25, | 24 |

La distillation de ce mélange doit être poussée assez loin pour que l'acide arsénieux passe en entier à l'état d'acide arsénique, ce que l'on reconnaît quand une partie du résidu obtenu, dissoute dans l'eau, ne précipite plus par le sulfide hydrique. Alors on l'introduit dans un creuset de porcelaine, chauffé jusqu'à 300°, pour en expulser l'excès d'eau régale, et l'on obtient ainsi de l'acide arsénique anhydre, qu'on fait au besoin dissoudre dans l'eau.

§ 61. **Applications.** L'emploi de cet acide est très restreint

on l'ajoute quelquefois au bi-arséniate potassique pour rendre ce dernier moins sensible à l'action des substances basiques, qui, dans la fabrication des genres réserve, sont appelées à recouvrir les parties réservées.

*Bi-arséniate potassique.*

Formule. . . . . . . . . $\dddot{As}\,\dot{K}$

Équivalent. . . . . . . 2028,68

§ 62. Ce sel, qui est fourni par le commerce, se présente sous forme de prismes à quatre pans, terminés par des pyramides à quatre facettes. Il est rarement accompagné de matières étrangères; quelquefois cependant il renferme des traces de nitrate potassique, au moyen duquel l'acide arsénieux a été transformé en arséniate potassique.

§ 63. **Applications.** Par voie de double décomposition, on le fait servir à la production des arséniates insolubles; saturé par le carbonate potassique, il passe à l'état d'arséniate potassique, et, par le carbonate sodique, il donne à la fois de l'arséniate potassique et sodique solubles; par le carbonate calcique, il fournit de l'arséniate potassique et calcique : ce dernier, peu soluble par lui-même, se dissout cependant à la faveur de l'arséniate potassique sous l'influence d'une quantité d'eau convenable. On emploie surtout le bi-arséniate comme réserve rongeante pour s'opposer à la fixation d'un mordant sur le tissu; car un oxide une fois combiné avec l'acide arsénique n'en est séparé qu'incomplétement par l'action déplaçante d'une base. (Voyez notre *Int.* à l'Et., p. 368.) Saturé par la craie, la potasse, la soude, etc., il est employé dans un but tout opposé au précédent, attendu que, se comportant alors à la manière d'une base, il a pour objet de précipiter les oxides et de contribuer à les fixer sur les tissus. En voici un exemple. Du nitrate aluminique imprimé sur du calicot pourra y séjourner très longtemps sans que l'oxide aluminique se sépare de l'acide nitrique pour se fixer sur le tissu, et un simple lavage à l'eau fera tout dis-

paraître. Les choses ne se passent plus ainsi quand ce même tissu, avant d'être lavé, est préalablement plongé dans de l'eau tenant en suspension de l'arséniate, parce qu'alors l'oxide se combine avec le tissu. C'est en vertu de cette propriété que possède l'arséniate de favoriser l'union des oxides avec les tissus que quelques fabricants l'emploient comme sel à bouser, après toutefois l'avoir saturé : 2028$^{gr.}$,68 de bi-arséniate exigent pour être saturé,

| | gr | |
|---|---|---|
| Savoir : | 642,36 | craie. |
| | 866,35 | carbonate potassique. |
| | 667,34 | carbonate sodique. |
| | 1792,17 | cristaux de soude. |

Malgré tous les services que rendent à la toile peinte les préparations arsenicales, on doit désirer vivement que celles du moins qui sont oxidées soient remplacées par les combinaisons correspondantes du phosphore, car l'usage considérable qu'on fait des premières exerce inévitablement une fâcheuse influence sur l'état hygiénique des personnes qui s'abreuvent de l'eau dans laquelle s'écoulent ces préparations empoisonnées.

# CHAPITRE VII.

## NITROGÈNE (AZOTE) ET SES COMPOSÉS OXIDÉS.

### ACIDE NITRIQUE, NITRATE POTASSIQUE.

*Acide nitrique.*

| | Anhydre. | Hydrate. |
|---|---|---|
| Formule. . . . . | $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$ | $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}} + H^2O$ |
| Équivalent. . . . | 677,02 | 789,50 |

§ 64. L'acide nitrique anhydre est inconnu ; il n'existe qu'en combinaison avec les bases salifiables et avec l'eau. C'est la combinaison qu'il forme avec cette dernière qui est désignée depuis longtemps dans les arts sous le nom d'eau-forte;

dénomination que des chimistes ont remplacée, dans ces derniers temps, par celle d'*acide azotique*.

L'acide nitrique pur est incolore; étendu d'eau, il ne doit précipiter ni par les sels barytiques ni par les sels argentiques; chauffé, il ne doit point dégager de vapeur rutilante; et enfin, évaporé sur une lame de platine, il doit disparaître sans laisser de résidu.

§ 65. L'acide nitrique du commerce peut renfermer :

1° *Une quantité plus ou moins grande de vapeur nitreuse*, provenant de la décomposition qu'éprouve durant sa préparation une portion de l'acide nitrique. Un acide de cette nature est reconnaissable à sa couleur jaune-orangé, et à la propriété qu'il a de décolorer une dissolution de sulfate manganique ou de manganate potassique.

2° *Du chloride hydrique* provenant des chlorures qui se trouvaient dans le nitrate employé à la préparation de l'acide nitrique. Depuis que, pour la préparation de ce corps, on fait usage de nitrate sodique, il contient souvent de très fortes proportions de chloride hydrique, reconnaissable par le nitrate argentique, lequel y détermine un précipité abondant de chlorure argentique qui, lavé et desséché, fait connaître le poids du chloride hydrique contenu dans l'acide nitrique.

3° *Des quantités variables d'acide sulfurique*, de sulfate potassique ou sodique de nitrates des mêmes bases qui ont pu être entraînées mécaniquement pendant la distillation. La présence de l'acide sulfurique libre ou combiné se décèle par le chlorure ou le nitrate barytique, puisque ces derniers font naître un précipité blanc de sulfate barytique insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique pur, et qu'au besoin on peut recueillir, laver, dessécher et peser, pour en déduire la quantité d'acide sulfurique.

En faisant évaporer quelques gouttes d'acide nitrique sur une lame de platine, elles y laisseront un résidu dans le cas où l'acide contiendrait des matières salines. Pour connaître la

nature de celles-ci, on fera alors évaporer 30 ou 40 gr. d'acide dans une capsule de platine ou de porcelaine, et l'on constatera la nature du résidu obtenu. S'il renferme des sulfates, on les reconnaîtra par les sels barytiques; si ce sont des nitrates, un mélange de sulfate ferreux et d'acide sulfurique permettra d'en constater la présence. Quant à la nature de la base, si c'est de la potasse, le chlorure platinique y déterminera un précipité jaune; si c'est de la soude, il n'y aura pas de précipité par ce réactif, mais on en obtiendra un en y versant une dissolution d'antimoniate potassique pur.

§ 66. L'acide nitrique étant susceptible de former plusieurs combinaisons avec l'eau, celui qui est livré par le commerce peut en renfermer des quantités variables qui en changent la valeur et que, par cela même, il est nécessaire de déterminer. Les procédés de dosage qu'on emploie à cette fin sont du genre de ceux dont nous avons déjà parlé en traitant de l'acide sulfurique du commerce, § 13-14; ils consistent à faire servir la densité ou la capacité de saturation d'un sel acide étendu d'eau, pour arriver à la connaissance exacte de la quantité d'acide réel qu'il contient sous un poids ou sous un volume donné.

Voici, d'après M. Thénard, le rapport qui existe entre la densité de divers acides nitriques et la quantité d'acide réel qu'ils renferment.

| Densité. | Acide sec ou réel pour 100 parties. |
|---|---|
| 1,513 | 85,7 |
| 1,498 | 84,2 |
| 1,478 | 72,9 |
| 1,434 | 62,9 |
| 1,422 | 61,9 |
| 1,376 | 51,9 |

Nous donnons enfin, d'après le docteur Ure, un tableau plus étendu, et où se trouvent indiquées les quantités d'acide nitrique

anhydre et hydraté que renferment les acides nitriques étendus d'eau.

| DENSITÉ. | 100 parties d'acide renferment : | | DENSITÉ | 100 parties d'acide renferment : | | DENSITÉ. | 100 parties d'acide renferment : | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Acide nitrique anhydre. | Acide nitrique hydraté à 1,50. | | Acide nitrique anhydre. | Acide nitrique hydraté à 1,50. | | Acide nitrique anhydre. | Acide nitrique hydraté à 1,50. |
| 1,5000 | 79,700 | 100 | 1,3783 | 52,602 | 66 | 1,1833 | 25,504 | 32 |
| 1,4980 | 78,903 | 99 | 1,3732 | 51,805 | 65 | 1,1770 | 24,707 | 31 |
| 1,4960 | 78.106 | 98 | 1,3681 | 51,068 | 64 | 1,1709 | 23,900 | 30 |
| 1,4940 | 77,309 | 97 | 1,3630 | 50,211 | 63 | 1,1648 | 23,113 | 29 |
| 1,4910 | 76,512 | 96 | 1,3579 | 49,414 | 62 | 1,1587 | 22,316 | 28 |
| 1,4880 | 75,715 | 95 | 1,3529 | 48,617 | 61 | 1,1526 | 21,519 | 27 |
| 1,4850 | 74,918 | 94 | 1,3477 | 47,820 | 60 | 1,1465 | 20,722 | 26 |
| 1,4820 | 74,121 | 93 | 1,3427 | 47,023 | 59 | 1,1403 | 19,925 | 25 |
| 1,4790 | 73,324 | 92 | 1,3376 | 46,226 | 58 | 1,1345 | 19,128 | 24 |
| 1,4760 | 72,527 | 91 | 1,3323 | 45.429 | 57 | 1,1286 | 18,331 | 23 |
| 1,4730 | 71,730 | 90 | 1,3270 | 44,632 | 56 | 1,1227 | 17.534 | 22 |
| 1,4700 | 70,933 | 89 | 1,3216 | 43,835 | 55 | 1,1168 | 16,737 | 21 |
| 1,4670 | 70,136 | 88 | 1,3163 | 43,038 | 54 | 1,1109 | 15,940 | 20 |
| 1,4640 | 69,339 | 87 | 1,3110 | 42,241 | 53 | 1,1051 | 15,143 | 19 |
| 1,4600 | 68,542 | 86 | 1,3056 | 41,444 | 52 | 1,0993 | 14.346 | 18 |
| 1,4570 | 67,745 | 85 | 1,3001 | 40,647 | 51 | 1,0935 | 13,549 | 17 |
| 1,4530 | 66,948 | 84 | 1,2947 | 39,850 | 50 | 1,0878 | 12,752 | 16 |
| 1,4500 | 66,155 | 83 | 1,3887 | 39,053 | 49 | 1,0821 | 11,955 | 15 |
| 1,4460 | 65,354 | 82 | 1,2826 | 38,256 | 48 | 1,0764 | 11,158 | 14 |
| 1,4424 | 64,557 | 81 | 1,2765 | 37,459 | 47 | 1,0708 | 10,360 | 13 |
| 1,4385 | 63,760 | 80 | 1,2705 | 36,662 | 46 | 1,0651 | 9.564 | 12 |
| 1,4346 | 62,963 | 79 | 1,2644 | 35,865 | 45 | 1,0595 | 8,767 | 11 |
| 1,4306 | 62,166 | 78 | 1,2583 | 35,068 | 44 | 1,0540 | 7,970 | 10 |
| 1,4269 | 61,369 | 77 | 1,2523 | 34,271 | 43 | 1,0485 | 7,173 | 9 |
| 1,4228 | 60,572 | 76 | 1,2462 | 33,474 | 42 | 1,0430 | 6,376 | 8 |
| 1,4189 | 59,775 | 75 | 1,2402 | 32,677 | 41 | 1,0375 | 5,579 | 7 |
| 1,4147 | 58,978 | 74 | 1,2341 | 31,880 | 40 | 1,0320 | 4,782 | 6 |
| 1.4107 | 58,181 | 73 | 1,2277 | 31,083 | 39 | 1,0267 | 3,985 | 5 |
| 1,4065 | 57,384 | 72 | 1,2212 | 30,286 | 38 | 1,0212 | 3,188 | 4 |
| 1,4023 | 56,587 | 71 | 1,2148 | 29,489 | 37 | 1,0159 | 2,391 | 3 |
| 1,3978 | 55,790 | 70 | 1,2084 | 28,692 | 36 | 1,0106 | 1,594 | 2 |
| 1,3945 | 54,993 | 69 | 1,2019 | 27,895 | 35 | 1,0055 | 0,797 | 1 |
| 1,3882 | 54,196 | 68 | 1,1958 | 27,098 | 34 | | | |
| 1,3833 | 53,399 | 67 | 1,1895 | 26,301 | 33 | | | |

§ 67. **Applications.** L'acide nitrique, ainsi que tous les acides en général, peut être employé à saturer des bases en formant avec elles des sels, et, sous ce rapport, il est souvent préféré

à d'autres acides, par la raison que les composés salins auxquels il donne naissance (les nitrates) sont, pour la plupart, solubles. Contenant une grande quantité d'oxigène qu'il cède avec facilité à tous les corps simples ou composés susceptibles de s'unir à ce gaz, l'acide nitrique sert à oxider : 1° les métaux, soit qu'on ait en vue d'obtenir un métal simplement oxidé, soit qu'on veuille l'obtenir en combinaison avec lui (voyez la préparation des nitrates zincique, cuivrique, plombique, bismuthique et mercurique) ; 2° plusieurs sels ferreux, non seulement pour faire passer ceux-ci à l'état de sels ferriques, mais aussi, comme nous le verrons en traitant des mordants de fer, pour y déterminer la formation de l'ammoniaque ; 3° l'étain et le chlorure stanneux, en formant ce qu'on appelle vulgairement la composition d'étain, employée tant à la teinture qu'à l'avivage des roses garancés, et de quelques couleurs d'application ; 4° et enfin le bois, le sucre et la fécule pour préparer l'acide oxalique artificiel. Mélangé avec le chloride hydrique, il constitue l'*eau régale*, dans laquelle on dissout l'or et le platine. En contact avec le chlorate potassique, il joue le rôle d'agent oxidant énergique ; enfin il sert à teindre en jaune et même à produire des impressions de cette couleur sur tissus de laine et de soie, ces tissus animaux étant, comme on le sait, désorganisés et colorés en jaune par cet acide. Cette coloration doit rendre le fabricant circonspect dans l'emploi qu'il fait des nitrates acides pour les impressions sur laine et sur soie quand il s'agit des couleurs qui sont modifiées par la présence du jaune.

### *Nitrate potassique.*

Formule. . . . . . . . . . . $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\,K$

Équivalent. . . . . . . . . . 1266 gr.

§ 68. Il est connu dans le commerce sous les dénominations de *salpêtre*, de *nitre*, et enfin d'*azotate et nitrate de potasse*. Le nitrate potassique fuse fortement sur les charbons allumés ; il est très soluble dans l'eau, et, comme sa solution

est la seule qui ne trouble aucune solution saline à base barytique, plombique ou argentique, il est facile de s'assurer de sa pureté ; celui du commerce contient toujours de très faibles proportions de chlorure sodique, et par conséquent détermine un léger trouble dans une dissolution de nitrate argentique.

§ 69. **Applications.** Le nitrate potassique entre dans la composition de quelques mordants, principalement de ceux à base de fer. Il fait aussi partie de quelques dissolutions d'étain, et, mélangé avec du chloride hydrique, il constitue une véritable eau régale.

En apportant une scrupuleuse attention au rôle que joue le nitrate potassique dans les circonstances très variées où on l'utilise, il est facile de se convaincre que les applications qu'on en fait dépendent toutes de l'acide nitrique qui le constitue ; c'est pour cette raison que nous en avons parlé ici.

## CHAPITRE VIII.

### CARBONE ET HYDROGÈNE.

HYDROGÈNE CARBONÉ, OXIDE CARBONIQUE, ACIDE CARBONIQUE, EAU, EAU OXIGÉNÉE.

| | Carbone. | Hydrogène. |
|---|---|---|
| Formule. . . . . . . . | C | H |
| Équivalent. . . . . . . | 75 | 12,48 |

§ 70. Nous n'avons point à examiner ici ces corps dans leur isolement ou dans leur état de pureté, mais bien dans leurs combinaisons, soit seulement entre eux, soit avec des corps étrangers, combinaisons qui constituent une classe de matières premières de la plus haute importance pour le fabricant ; je veux parler du combustible. Si, vu la spécialité qui nous occupe, nous ne pouvons examiner cette question dans tous ses détails et avec l'étendue que son importance réclame, ce qui nous conduirait trop loin, nous voulons du moins essayer de poser quelques principes qui se rattachent à ce sujet, et indiquer les sources où l'on pourra puiser tous les éclaircissements désirables.

Le combustible, dans son acception générale, comprend les différents bois, les tourbes, les lignites, les houilles, etc., qui sont des produits naturels. Ces mêmes produits, quand ils ont subi une calcination en vase clos, constituent les charbons de bois, de tourbe ét de houille. Ce dernier est désigné sous le nom de cock.

Ces divers combustibles peuvent être représentés par une certaine quantité de charbon, plus de l'hydrogène et de l'oxigène dans les proportions voulues, pour former de l'eau, et souvent même par de l'hydrogène en excès; enfin par des matières terreuses ou salines inorganiques, dont la quantité et la nature ne sont point les mêmes et varient d'un bois à un autre bois, et d'une tourbe à une autre tourbe, etc.

§ 71. D'après Welter et d'autres chimistes, la chaleur produite serait proportionnelle à l'oxigène consommé durant la combustion, quel que fût d'ailleurs le rapport entre le carbone et l'hydrogène du combustible, en sorte qu'il suffirait d'évaluer la quantité d'oxigène nécessaire à la combustion d'un bois, d'un charbon, etc., pour connaître par cela même la quantité de chaleur qu'il serait susceptible de donner. Les expériences de M. Dulong sur la chaleur qui se dégage durant la combustion de plusieurs corps, entre autres de l'hydrogène et du carbone, infirmeraient la proposition ci-dessus, ainsi que le fait remarquer M. Péclet. En effet, un litre d'oxigène employé à brûler la quantité d'hydrogène nécessaire pour faire de l'eau, développe 6,172 de chaleur, tandis qu'employé à brûler la quantité de carbone nécessaire pour produire de l'acide carbonique, il ne développe plus que 3,929. C'est ce qui a conduit M. Péclet à l'énoncé du principe général qui suit : « *La quantité de chaleur développée par une combustion organique est égale à celle qui est produite par la combustion du carbone qu'il contient, augmentée de celle qui résulte de l'hydrogène en excès.* » (T. I, p. 60.)

§ 72. Quelle que soit l'hypothèse que l'on adopte, le fabri-

cant n'en est pas moins intéressé à savoir quelle est la puissance calorifique du combustible dont il veut faire usage ; et cette puissance il peut la connaître, *directement*, en brûlant un poids donné de ce combustible dans un appareil qui permette d'évaluer rigoureusement le nombre d'unités (1) de chaleur qui s'est développée durant la combustion ; *indirectement*, si au lieu de brûler son combustible pour en mesurer la chaleur, il se contente de doser la quantité de matières terreuses étrangères fixes qu'il renferme, ou mieux encore d'évaluer la quantité d'oxigène qu'il consomme, ou bien enfin de peser, dans un état quelconque, le charbon et l'hydrogène qui s'y trouvent.

Il existe plusieurs procédés pour déterminer directement le pouvoir calorifique d'un combustible. Par les uns on évalue la quantité de glace que peut fondre, en brûlant, un poids donné de combustible : c'est ainsi qu'à l'aide du calorimètre dont Lavoisier est l'inventeur, ce chimiste, avec Laplace, et après eux Hassenfratz, ont déterminé la chaleur qui se dégage durant la combustion de plusieurs corps (voyez Péclet, *Traité de la chaleur*, 1843). Par les autres on constate l'élévation de température qu'éprouve une masse d'eau qui sert d'enveloppe à un appareil dans lequel on enflamme et on brûle le combustible. Les premières évaluations de ce genre sont dues à Rumfort, qui opéra au moyen de l'appareil désigné dans les traités de physique sous le nom de calorimètre de Rumfort. Par d'autres méthodes encore, le pouvoir calorifique est déduit de la quantité d'eau vaporisée dans un alambic par un poids donné de combustible. Cette quantité d'eau vaporisée s'évalue soit par la diminution de poids qu'a éprouvée la masse d'eau chauffée, soit au contraire par le poids de l'eau provenant de la condensation de la vapeur qui s'est produite. Enfin ce même pouvoir calorifique peut être déterminé par le poids de combustible né-

---

(1) L'unité de chaleur est la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer 1 kilogramme d'eau de 1°.

cessaire pour maintenir l'air d'une chambre à une température constante durant un certain temps. C'est à Marcus Bull qu'est due cette méthode (1).

Tous ces procédés, quoique directs, ne fournissent pas cependant des résultats absolus, attendu que la forme des appareils n'est pas également propre à la combustion de toutes les substances capables de produire de la chaleur, et que dans des évaluations de ce genre il y a une certaine quantité de chaleur, perdue par le rayonnement, dont on n'a pas toujours tenu compte. D'après M. Péclet, la chaleur qui disparaît par l'effet du rayonnement est à la chaleur totale développée : : 1 : 3,5.

Par les méthodes *indirectes*, d'une part on détermine la quantité de matières terreuses ou cendres qui se trouvent dans le combustible; d'une autre on évalue les éléments du combustible, soit par la quantité d'oxigène qu'il enlève à un métal oxidé, soit par le dosage du carbone et de l'hydrogène, comme s'il s'agissait de faire l'analyse élémentaire d'une matière organique.

§ 73. L'idée de faire servir la puissance réductrice d'un combustible à la détermination de son pouvoir calorifique est due à M. Berthier, dont nous reproduisons ici textuellement la méthode, puisqu'elle fait connaître par des opérations qui sont à la portée de tout le monde la valeur relative des différents combustibles.

« On prend 1 gramme du combustible réduit en particules » aussi fines que possible : si c'est du charbon, de la houille, » du coke, on le porphyrise pour l'amener à l'état de poudre » impalpable ; si c'est du bois, on se procure de la sciure très » menue au moyen d'une scie mince, ou bien en le râpant avec » une lime à grains serrés. On mêle la poudre avec une quantité » de litharge un peu plus grande que celle qu'elle peut réduire, » 20 grammes au moins, 40 grammes au plus . on connaît

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1827.

» toujours cette quantité approximativement, d'après la nature et » l'aspect du combustible. On introduit le mélange avec soin au » fond d'un creuset de terre, et l'on met par-dessus 20 à 30 grammes de litharge pure : le creuset doit être à moitié rempli tout » au plus. On place ce creuset sur un fromage, dans un fourneau » de calcination déjà échauffé et rempli de charbon bien allumé; » on met dessus un couvercle, et l'on chauffe graduellement. Il » y a ramollissement, bouillonnement et souvent boursouflement. » Lorsque la fusion est complète, on couvre le creuset de charbon, et l'on donne un coup de feu pendant environ dix minutes, » pour que tout le plomb puisse se rassembler en une seule masse. » On retire le creuset, on le laisse refroidir à l'air, on le casse, » et l'on retire le culot de plomb, que l'on pèse. Ce culot n'adhère » ni au creuset ni à la scorie, et il suffit d'un coup de marteau » pour l'enlever. Mais quelquefois il est livide, feuilleté et peu » ductile, et alors il est pénétré d'une petite quantité de litharge qui en augmente sensiblement le poids; cela arrive » lorsque l'expérience a été faite trop rapidement. Quoique » cette cause d'erreur soit négligeable, il vaut cependant mieux » l'éviter, et l'on y parvient en laissant le creuset au feu pendant un certain temps après que la fusion a eu lieu, en ayant » attention pourtant de ne pas l'y laisser assez pour qu'il coure » risque de se percer. Il arrive alors que la litharge dissout une » partie de l'argile du creuset, et forme un silicate compacte et » vitreux qui n'a pas, comme la litharge pure, la propriété de » s'imbiber dans le plomb métallique.

» **Vérification.** Au lieu de laisser la matière se refroidir dans » le creuset, on peut la couler rapidement dans une lingotière » en fer. De cette manière, si le creuset est bon, il peut servir » pour deux et même pour trois opérations semblables : cependant il est préférable d'en prendre un neuf pour chaque essai. » Les expériences doivent être répétées au moins deux fois, et » l'on ne doit compter sur les résultats que quand ils ne diffèrent » que de 1 à 2 décigrammes.

» **Nature de la litharge.** La litharge marchande de première » qualité est toujours un peu rouge, parce qu'elle contient une » certaine proportion de minium. Si cette proportion était un » peu considérable, la litharge serait impropre à servir à l'essai » des combustibles ; mais elle est ordinairement assez petite » pour qu'on puisse ne pas y avoir égard : seulement, pour at- » ténuer cette cause d'erreur, il faut avoir soin, comme nous » l'avons recommandé, de n'employer que très peu plus de li- » tharge qu'il n'en faut pour brûler le combustible ; car si l'on » en employait un grand excès, une partie du combustible » serait consumée, sans produire de plomb, à ramener le mi- » nium à l'état de protoxide. Si l'on tenait à éviter la présence » du minium, il faudrait fondre très rapidement de la litharge » du commerce dans un creuset, sans addition ou avec addition » de 1 à 2 millièmes de son poids de poussier de charbon ; la » laisser refroidir en tenant le creuset bien couvert, pour éviter » le contact de l'air ; la piler et la passer à travers un tamis » fin. On pourrait aussi la remplacer par du *massicot* passé au » tamis de soie. Le carbone pur produirait avec la litharge » exempte de minium, 34 fois son poids de plomb, et le gaz » hydrogène 103,7 son poids, c'est-à-dire un peu plus de 3 fois » autant que le carbone. On peut, d'après ces données, trouver » pour un combustible quelconque son équivalent, soit en car- » bone, soit en hydrogène, sous le rapport de l'effet calorifique. « Lorsqu'un combustible renferme des matières volatiles, on » en connaît la proportion par l'analyse immédiate ; si, de » plus, on recherche la proportion de plomb qu'il donne avec » la litharge, il est facile de calculer l'équivalent en carbone » des matières volatiles, et par suite de savoir quelle est la va- » leur calorifique des substances que l'on dégage d'un combu- » stible en le soumettant à la carbonisation. Supposons qu'une » substance fournisse à la distillation C de charbon, soustrac- » tion faite du poids des cendres, et V de matières volatiles, et » qu'il produise P de plomb avec la litharge. La quantité C de

» charbon donnerait $34 \times C$ de plomb, la quantité V de ma-
» tières volatiles ne donnerait que $P - 34 \times C$ ; elle équivau-
» drait donc à $\frac{P - 34 \times C}{34}$ de carbone ; il suit de là que les
» quantités de calorique développées par le charbon, les ma-
» tières volatiles et le combustible non altéré, seraient entre eux
» comme les nombres $34 \times C$, $P - 34 \times C$ et P, qui repré-
» sentent des quantités de plomb, ou comme les nombres
» C $\frac{P - 34 \times C}{34}$ et $\frac{P}{34}$, qui représentent des quantités de
» carbone. »

Une fois que par ce procédé on a évalué la quantité de plomb réduite par un combustible, il ne faut plus, pour connaître le pouvoir calorifique de ce dernier ou l'unité de chaleur qu'il représente, que multiplier le poids du plomb réduit par 230, qui est le nombre d'unités de chaleur qui se développe durant la réduction d'un poids de plomb égal à celui du combustible employé.

Quant aux méthodes qui consistent à évaluer la quantité de charbon, d'hydrogène et d'oxigène qui se trouve dans les différents combustibles, comme ce sont celles-là mêmes que l'on emploie pour l'analyse élémentaire des substances organiques, nous renvoyons nos lecteurs aux divers traités de chimie organique où elles sont exposées au long. (Voyez Thénard, Dumas et Liebig, ainsi que notre Int. à l'Et., page 792.)

MM. Bunsen et Regnault sont les premiers qui aient eu l'idée de faire servir ces méthodes d'analyse à l'évaluation des combustibles. Ce dernier chimiste s'est livré à un grand travail sur la composition des houilles, des anthracites et des lignites, dont les résultats se trouvent résumés dans un tableau auquel M. Péclet a ajouté la puissance calorifique de ces différents combustibles. (Voyez son *Traité de la chaleur*, deuxième édition, t. I, p. 89.)

§ 74. Nous reproduisons ici deux tableaux sur la valeur

relative des combustibles, que nous empruntons à l'ouvrage de M. Berthier sur la voie sèche. L'un de ces tableaux a été fait d'après les données de Rumfort; mais les quantités de glaces fondues ont été transformées en unités de chaleur; l'autre repose sur les expériences de M. Berthier lui-même, et le pouvoir calorifique a été déduit de la quantité de plomb fondu.

*Quantité de chaleur dégagée par la combustion de 1 kilogramme de différentes espèces de bois.*

| | | |
|---|---|---|
| Tilleul. . . | Bois sec de menuiserie, de 4 ans. . . . . . | 3460 |
| Id. . . . | Fortement desséché dans un poêle. . . . . . | 3960 |
| Peuplier. . | Bois sec de menuiserie . . . . . . . . . . . | 3460 |
| Hêtre. . . | Bois de menuiserie, de 4 ans. . . . . . . . | 3375 |
| Id. . . . | Fortement desséché dans un poêle . . . . . | 3630 |
| Merisier. . | Bois sec de menuiserie. . . . . . . . . . . | 3375 |
| Chêne. . . | Bois sec. . . . . . . . . . . . . . . . . . | 3300 |
| Id. . . . | Bois à brûler ordinaire en copeaux . . . . . | 2550 |
| Id. . . | Bois desséché à l'air . . . . . . . . . . . | 2925 |
| Charme. . | Bois sec de menuiserie . . . . . . . . . . . | 3187 |
| Frêne. . . | Bois de menuiserie, ordinaire. . . . . . . . | 3075 |
| Id. . . . | Fortement desséché dans un poêle. . . . . . | 3525 |
| Orme. . . | Bois sec de menuiserie, de 4 ans . . . . . . | 3087 |
| Id. . . . | Fortement desséché dans un poêle . . . . . | 3450 |
| Sapin. . . | Bois sec de menuiserie, ordinaire. . . . . . | 3037 |
| Id. . . . | Bien séché à l'air . . . . . . . . . . . . | 3375 |
| Id. . . . | Fortement desséché dans un poêle . . . . . | 3750 |
| Erable. . . | Fortement desséché dans un poêle . . . . . | 3600 |
| Cormier. . | Fortement desséché dans un poêle . . . . . | 3600 |

| ESPÈCES. | Quantité de plomb réduit. | Unités de chaleur calculées en multipliant le poids du plomb réduit par 830. |
|---|---|---|
| Le coton blanc | 11,7 | 2691 |
| Le fil blanc | 12,5 | 2875 |
| Le chêne et le charme secs | 12,5 | 2875 |
| Id. id. fortement séchés | 14,0 | 3220 |
| Id. id. lavés et séchés | 12,8 | 2944 |
| L'érable | 13,1 | 3013 |
| Le bourdaine écorcé | 13,3 | 3059 |
| L'aulne et le hêtre | 13,7 | 3151 |
| Le noisetier | 13,7 | 3151 |
| Le pin de Niederbrunn | 13,7 | 3151 |
| Le bouleau | 14,0 | 3220 |
| Le sapin de Pontgibaud | 14,5 | 3335 |
| Le lilas vert | 9,0 | 2070 |
| Id. desséché | 14,7 | 3381 |
| L'acajou | 14,4 | 3312 |
| L'ébène | 14,9 | 3427 |
| Le liége | 19,7 | 4531 |

Les nombres d'unités de chaleur consignés dans les tableaux ci-dessus prouvent qu'il existe d'assez notables différences dans le pouvoir calorifique des bois. M. Marcus Bull est arrivé aux mêmes résultats. Pour peu qu'on tienne compte de la composition des bois, on verra qu'il ne peut pas en être autrement. Tous, il est vrai, sont essentiellement formés de *cellulose*, substance dont la composition est la même dans toute espèce de ligneux sans exception ; mais cette cellulose étant, suivant la nature de ces combustibles, accompagnée d'une plus ou moins grande quantité de matières incrustantes (résine, tannin, etc.) plus riches en charbon et en hydrogène, ce sont ces dernières qui font varier le pouvoir calorifique des bois.

Pour compléter ces données nous allons indiquer quelles sont, d'après M. Berthier, les quantités de cendres que fournissent les différents combustibles.

| | |
|---|---|
| Peuplier, érable. Bourdaine, liége | 0,0020 |
| Buis | 0,0036 |
| Chêne écorcé, fusain, frêne. Aulne, sapin, pin, noisetier, bouleau | 0,0040 |
| Épine | 0,0050 |
| Tremble | 0,0060 |
| Toile de fil | 0,0900 |
| Coton blanc | 0,0100 |
| Chêne écorcé | 0,0120 |
| Bois noir | 0,0140 |
| Acajou | 0,0160 |
| Ébène | 0,0160 |
| Chêne | 0,0220 |
| Fougère | 0,0450 |
| Houille, minimum | 0.0228 |
| Id. maximum | 0.1432 |
| Antracites, minimum | 0.0267 |
| Id. maximum | 0,2647 |
| Lignites, minimum | 1,046 |
| Id. maximum | 0,1343 |
| Tourbe, minimum | 0,0300 |
| Id. maximum | 0,1700 |
| Coke, minimum | 0,115 |
| Id. maximum | 0,280 |
| Charbon de tourbe, minimum | 0,108 |
| Id. id. maximum | 0,320 |
| Charbon de bois, minimum | 0,008 |
| Id. id. maximum | 0,064 |

Afin de faciliter les calculs que le fabricant est intéressé à faire au sujet des combustibles qu'il peut employer, nous reproduisons ici deux tableaux présentés par M. Péclet sur la valeur comparative de divers combustibles.

| DÉSIGNATION DES COMBUSTIBLES. | Puissances calorifiques. | Pouvoirs rayonnants. | Volumes d'air froid nécessaires pour brûler 1 kil. de comb. | Volumes de gaz qui se dégagent pour 1 kil. de combustible |
|---|---|---|---|---|
| Bois sec. . . . . . . . . . . | 3600 | 0,28 | 6,75 | 7,34 (1 + at)[1] |
| Bois ordinaire à 0,20 d'eau. | 2800 | 0,25 | 5,40 | 6,11 (1 + at) |
| Charbon de bois. . . . . . | 7000 | 0,50 | 16,40 | 16,40 (1 + at) |
| Tourbe sèche. . . . . . . . | 4800 | 0,25 | 11,28 | 11,73 (1 + at) |
| Tourbe à 0,20 d'eau . . . | 3600 | 0,25 | 9,02 | 9,65 (1 + at) |
| Charbon de tourbe . . . . | 5800 | 0,50 | 13,20 | 13,20 (1 + at) |
| Houille moyenne . . . . . | 7500 | Plus que le charbon de bois. | 18,10 | 18,44 (1 + at) |
| Coke à 0,15 de cendres. . | 6000 | *Id.* | 15,00 | 15,00 (1 + at) |

Le même auteur ajoute : « D'après ce tableau, lorsqu'on con-
» naîtra les prix des différents combustibles dans une même
» localité, ainsi que les poids des différentes mesures quand
» les combustibles ne sont pas vendus au poids, on trouvera
» facilement leurs valeurs relatives.

» A Paris, par exemple, où la houille vaut ordinairement
» 4,50 l'hectolitre ras, le coke 2,25 l'hectolitre comble, le bois
» 34 francs la voie de deux stères, et l'hectolitre de charbon de
» bois 4 francs,

» Le prix de 1000 unités de chaleur produites par la houille
» est de

$$4,50\,\frac{1000}{7500,84} = \frac{0,45}{63} = 0,0072.$$

» Le prix de 1000 unités de chaleur produites par le coke
» est de

$$2,25\,\frac{1000}{6000,35} = \frac{0,22}{21} = 0,0097.$$

» Le prix de 1000 unités de chaleur produites par le bois est de

$$35\,\frac{1000}{2800,750} = \frac{0,35}{21} = 0,017.$$

» Le prix de 1000 unités de chaleur produites par le charbon
» de bois est de

$$4\,\frac{1000}{7000,22} = 0,026.$$

(1) $a$ = le coefficient de dilatation des gaz 0,00365 ; $t$ = la température des gaz à la partie supérieure de la cheminée.

« Ainsi, à Paris, le chauffage par la houille est le plus écono-
» mique de tous ; le chauffage par le coke est moins cher que le
» chauffage au bois, et le chauffage par le charbon de bois est
» le plus cher de tous. »

*Tableau des valeurs relatives de différents combustibles estimés en volumes sous le rapport de la quantité de chaleur qu'ils produisent dans leur combustion.*

| | |
|---|---|
| 1 hectolitre de houille moyenne . . . . . . . | 630 |
| 1 corde de bois (4 mèt. c.) de noyers d'une année de coupe. | 7742 |
| 1 id. id. de chêne blanc. . id. | 6846 |
| 1 id. id. de frêne. . . . id. | 5974 |
| 1 id. id. de hêtre. . . . id. | 5603 |
| 1 id. id. d'orme . . . . id. | 4487 |
| 1 id. id. de bouleau . . . id. | 4102 |
| 1 id. id. de châtaignier . . id. | 4035 |
| 1 id. id. de charme . . . id. | 5572 |
| 1 id. id. de pin. . . . . id. | 4263 |
| 1 id. id. de peuplier d'Italie. id. | 3069 |
| 1 hectolitre de charbon de noyer. . . . . . | 292 |
| 1 id. de chêne. . . . . . . . | 255 |
| 1 id. de frêne. . . . . . . . | 219 |
| 1 id. de hêtre . . . . . . . | 176 |
| 1 id. d'orme. . . . . . . . | 167 |
| 1 id. de bouleau. . . . . . . | 153 |
| 1 id. de châtaignier. . . . . | 146 |
| 1 id. de charme. . . . . | 176 |
| 1 id. de pin. . . . . . . . | 160 |
| 1 id. de peuplier d'Italie. . . | 109 |
| 1 hectolitre comble de coke . . . . . . . . | 230 |
| 1 corde de tourbe de Beauvais, 2e qual. (177) 2000 k. | 7200 |

A l'aide des résultats consignés dans les divers tableaux qui précèdent, le fabricant connaîtra approximativement, à l'avance, la dépense en combustible à laquelle peut l'entraîner

telle ou telle opération. Si, par exemple, il s'agit de chauffer directement un bain quelconque, connaissant le volume de la masse d'eau, ainsi que la nature du combustible dont il veut faire usage, il n'a qu'à multiplier le nombre de litres ou kilogrammes du liquide par le nombre de degrés de chaleur auquel il doit l'élever pour avoir le nombre d'unités de chaleur à produire. Divisant ensuite ce produit par le pouvoir calorifique de 1 kilogramme du combustible choisi pour faire l'expérience, il saura quelle est la quantité de ce combustible dont il a besoin.

Supposons qu'on ait du bois de sapin dont le pouvoir calorifique = 3037, et qu'on veuille chauffer, à 85°, 500 kilogrammes d'eau dont la température est à 10°, on n'aura qu'à faire le calcul ci-après :

$$\frac{85^\circ - 10^\circ \times 500}{3037} = 12^{k.},347 \text{ de bois de sapin.}$$

Il va sans dire qu'à cette quantité de combustible il faut ajouter celle qui est nécessaire : 1° pour chauffer le fourneau et les vases ; 2° pour vaporiser l'eau dont chaque combustible est plus ou moins imprégné ; 3° enfin pour chauffer l'air de la cheminée, qui sort de celle-ci à une température beaucoup plus élevée que celle à laquelle il était entré dans le foyer à combustion. Or cette quantité de combustible en plus ne s'élève pas à moins de 1/3, ce qui porterait à $16^{kil.},463$ la consommation du bois de sapin.

Pour connaître le volume de ces $16^{kil.},463$ de bois de sapin, on n'aurait qu'à diviser $16^{kil.},463$ par la densité de ce bois. (Voyez à ce sujet p. 84.)

Si, au lieu de chauffer directement ce même bain, on le chauffait indirectement par la condensation d'une certaine quantité de vapeur, on devrait calculer la quantité de cette dernière, qui donnerait par son mélange avec l'eau à 10°, 500 kilogrammes d'eau à 85°. Or 500 × 85° — 10, c'est-à-dire 37,500, étant le nombre d'unités de chaleur à produire, en divisant ce chiffre par

650 (1), qui est celui que fournit 1 kilogramme de vapeur d'eau, on aurait le nombre de kilogrammes de vapeur d'eau à produire pour chauffer ce bain ; et multipliant ce nombre par le poids du combustible qu'exige la production de 1 kilogramme de vapeur d'eau, on connaîtrait la quantité de bois indispensable pour l'opération.

On sait par expérience que 1 kilogramme de vapeur d'eau à la température de 100°, et à la pression de $0^{m}.76$, exige, pour se former, $0^{kil.},309$ de bois de sapin.

$$\text{donc } \frac{85^{\circ} - 10^{\circ} \times 500}{650} = 57^{k.},6 \text{ vap. d'eau qui } \times 0^{k.},309 = 17^{k.},798 \text{ bois de sapin.}$$

Mais $57^{kil.}6$, d'eau devant être fournis par la vapeur, il ne faudrait en mettre dans la cuve que 500 — 57,6, c'est-à-dire $442^{kil.},4$ d'eau.

La vapeur pouvant être produite par tout autre combustible que le bois, nous donnons ici les quantités de houille et de tourbe capables de produire 1 kilogramme de vapeur d'eau :

| | |
|---|---|
| Houille. . . . . . . . | $0^{k.},154$ |
| Tourbe. . . . . . . . | $0^{k.},208$ |

Toutefois ces données, pour ce qui concerne la tourbe, varient avec les qualités de ce combustible. D'après certains ingénieurs, il y aurait des tourbes qui ne donneraient que la cinquième partie de la chaleur fournie par la houille.

Le pouvoir calorifique des différents combustibles étant connu, on doit, pour fixer son choix, avoir égard : 1° à l'effet spécial qu'il doit produire ; 2° à son prix comparé à la chaleur qu'il développe ; 3° à son état d'hydratation, puisque l'eau dont il pour-

(1) En étudiant la chaleur latente de la vapeur d'eau, on a vu que 1 kil. de vapeur d'eau est susceptible de former avec $5^{k.},50$ d'eau à zéro $6^{k}.50$ d'eau à 100°.

rait être imprégné absorberait, pour se vaporiser, une portion de la chaleur développée; 4° à sa densité, l'état physique d'un combustible exerçant une grande influence sur la chaleur produite dans une unité de temps, eu égard au volume d'air qui se trouve en contact; 5° à l'état d'agrégation, ce qui établit entre les houilles et les anthracites une très forte différence.

### *Hydrogène* et *hydrogène carboné. — Oxide carbonique.*

C'est toujours d'un mélange de ces gaz que l'on fait usage pour éclairer les ateliers, et même souvent pour flamber les toiles destinées à l'impression.

La préparation de ce mélange gazeux a donné naissance à une branche d'industrie importante, qui, exploitée avec toutes les ressources que peut fournir la science, constitue l'industrie de l'éclairage au gaz. Les filatures et les fabriques d'indienne qui se trouvent à proximité d'usines de ce genre s'y pourvoient du gaz dont elles ont besoin. Les établissements industriels de Mulhouse jouissent de cet avantage depuis qu'une usine à gaz y a été créée pour l'éclairage de la ville. Les autres fabriques d'Alsace préparent elles-mêmes, mais par des procédés différents, tout le gaz qu'elles consomment. A Haguenau, par exemple, on emploie le gaz à la résine, que l'on obtient en faisant fondre, puis couler cette résine au travers d'un cylindre rouge rempli de coke; elle s'y décompose, et se transforme en partie en gaz et en partie en produits pyrogénés, tels que naphtaline, goudrons, etc. Au Logelbach, on prépare le gaz à l'huile, en décomposant cette dernière de la même manière que la résine. Dans d'autres localités, on retire le gaz de la houille, en distillant cette dernière dans des vases de terre ou de fonte, en sorte que, outre le gaz, on retire encore pour résidu : 1° du coke, 2° du goudron et des produits liquides huileux.

Dans ces dernières années, on a encore introduit un autre procédé de fabrication du gaz; il consiste à décomposer l'eau,

en la faisant passer au travers de cylindres remplis de charbon, et portés au rouge. 75 grammes de charbon + 112 grammes d'eau produisent 280 litres de gaz à 0° température et 0m,76 de pression; savoir : 140 litres oxide carbonique et 140 litres hydrogène. Ce mélange gazeux ne dégageant par sa combustion qu'une lumière pâle et blafarde à l'instant où il est produit, on le fait passer au travers d'un cylindre également chauffé au rouge, dans lequel on introduit de l'huile de schiste; celle-ci, par sa décomposition, met en liberté des carbures d'hydrogène, qui, maintenus en suspension dans le gaz, augmentent son pouvoir éclairant. Ce gaz, qui a reçu le nom de *gaz à l'eau*, devait paraître plus économique que tout autre, attendu que l'eau est une des matières premières qui le constituent; cependant il résulte d'un examen un peu attentif qu'il n'en est pas ainsi, comme nous le verrons plus loin.

Le fabricant qui est dans l'intention de monter une usine à gaz doit prendre en considération :

1° L'intensité de lumière produite par 1 vol. de gaz consommé;

2° La lumière produite comparée au prix de revient de 1 vol. de gaz;

3° Enfin la pureté du gaz, attendu que les composés sulfurés qui s'y trouvent (les sulfides hydrique et carbonique) développent en brûlant de l'acide sulfureux qui peut être nuisible.

Si nous examinons la valeur relative des différents gaz, nous trouvons que le gaz extrait de l'huile et de la résine est celui qui laisse le moins à désirer sous le double rapport de la pureté et de l'intensité de la lumière qu'il produit; mais ces avantages incontestables sont plus que balancés par le prix des matières premières [résines et résidus d'huile (1)] qui le constituent.

(1) Les résidus d'huile manquant, on s'est vu forcé de les remplacer par de l'huile; il va sans dire qu'il y a plus d'avantage à brûler l'huile directement dans des appareils appropriés qu'à la transformer en gaz pour la brûler ensuite à cet état.

Le gaz à l'eau peut soutenir la comparaison avec tous les autres gaz (en tant qu'il s'agit de sa pureté et de l'intensité de la lumière qu'il produit); mais il leur est inférieur quant au prix de revient.

Dans ce procédé, on dépense pour ne produire absolument que du gaz :

1° Toute la quantité de chaleur nécessaire pour porter le charbon au rouge, pour décomposer l'huile et pour vaporiser l'eau ;

2° Toute la quantité de charbon de bois au moyen duquel on opère la décomposition de l'eau ;

3° Toute l'huile qui est nécessaire pour rendre le gaz éclairant.

Envisagé sous le point de vue de l'économie, le procédé du gaz à la houille mérite la préférence sur tous les autres, puisqu'il est le seul qui, dans sa fabrication, fournisse un résidu utilisable, le coke.

*Acide carbonique.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . . . . . . | $\ddot{C}$ ou $CO_2$ |
| Équivalent . . . . . . . . . . | 275 |

§ 75. L'acide carbonique joue un certain rôle dans les opérations de la teinture et de l'impression des tissus; mais on est rarement dans le cas de le préparer, parce qu'on se sert communément de celui qui existe dans l'air. Il est des circonstances cependant où l'on fait intervenir directement ce gaz, et alors on prend, soit le carbonate calcique, soit le carbonate sodique, que l'on décompose par l'acide sulfurique ou même par le chloride hydrique, de manière à déplacer l'acide carbonique sur le point même où il doit produire son action.

§ 76. **Applications.** Les applications de l'acide carbonique découlent toutes de la propriété dont il jouit, soit de déplacer sans inconvénients de leurs combinaisons salines des acides faibles ou des corps qui jouent ce rôle, soit de diminuer l'action

corrosive des oxides alcalins, sans changer leur pouvoir de saturation. (Voyez *Impression des mordants* et *Fabrication du bleu faïencé.*)

*Eau.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . . . . . . | $\dot{H}$ ou $H^2O$ |
| Équivalent. . . . . . . . . . | 112,48 |

§ 77. De tous les agents dont le fabricant fait usage, il n'en est aucun qui remplisse un rôle aussi varié et aussi important que l'eau. Nous nous proposons de l'étudier successivement sous le rapport de ses propriétés physiques et de ses propriétés chimiques; mais comme ces dernières, surtout, sont fortement influencées par la présence des corps étrangers qu'elle tient en dissolution, nous croyons utile de commencer par la recherche de ceux-ci. Il va sans dire que dans ces recherches nous laisserons de côté les eaux dites minérales.

§ 78. Les substances que l'on rencontre en dissolution dans les eaux sont de nature gazeuse ou fixe. L'air qui s'y trouve n'a pas la même composition que l'air atmosphérique, puisque 100 parties contiennent 34 parties d'oxigène et 66 parties d'azote, c'est-à-dire 13 p. 100 d'oxigène en plus que l'air atmosphérique. L'eau renferme aussi de l'acide carbonique, qui, le plus souvent, y existe à l'état de bi-carbonate calcique et magnésique. Quand l'acide carbonique y est libre, l'eau ne se trouble point lorsqu'elle est portée à l'ébullition, mais elle abandonne un gaz incolore qui éteint les bougies et précipite en blanc l'eau de chaux. Quand l'eau contient en même temps de l'acide carbonique et des bi-carbonates calcique et magnésique, elle se trouble par l'ébullition, en donnant naissance à un précipité blanc et à un dégagement de gaz carbonique. Ce précipité blanc peut être, soit du carbonate calcique, soit du carbonate magnésique, soit enfin un mélange de ces deux carbonates. Pour être fixé à cet égard, il faut recueillir le précipité sur un filtre, le dissoudre à chaud dans une quantité d'acide nitrique étendu d'eau telle que la dissolution n'en devienne point acide. On

verse alors dans celle-ci 3 ou 4 gouttes d'acide oxalique, et si, après quelques secondes, il se produit un précipité blanc extrêmement ténu, c'est une preuve qu'il y existe de la chaux. Si à une dissolution de même nature, mais qui ne précipite pas par le réactif précédent, on ajoute de l'eau de chaux claire, de manière que la dissolution devienne franchement alcaline, et que, dans cette circonstance, il y ait production d'un précipité blanc légèrement floconneux, c'est un indice de la présence de la magnésie. Enfin, quand les deux réactifs précités produisent chacun leur effet sur la dissolution du précipité, on en peut conclure qu'il y a mélange de carbonate calcique et magnésique. Quelquefois, mais ce cas est fort rare, on trouve dans l'eau des bi-carbonates alcalins : une eau de cette nature devient alcaline par l'ébullition seulement.

Outre ces substances salines, les eaux renferment presque toutes des sulfates et des chlorures à base calcique ou magnésique. Pour reconnaître dans l'eau la présence des sulfates, on y ajoute une dissolution de chlorure barytique ; celle-ci y détermine un précipité blanc de sulfate barytique, insoluble dans le chloride hydrique et l'acide nitrique purs. On y décèle en outre :

Les chlorures au moyen du nitrate argentique, qui produit un précipité blanc caillebotteux de chlorure argentique, insoluble dans l'acide nitrique pur, et soluble dans l'ammoniaque ;

La chaux et la magnésie par le procédé que nous venons d'indiquer, pour y reconnaître un mélange de carbonates calcique et magnésique. On doit avoir toutefois, dans ce dernier cas, la précaution de faire bouillir l'eau, afin d'en expulser l'acide carbonique et de précipiter les carbonates. On sature alors cette eau par l'acide nitrique, de manière à ce qu'elle rougisse à peine le papier de tournesol ; on la fait bouillir de nouveau, puis refroidir, et enfin on l'essaie successivement par l'acide oxalique et par l'eau de chaux.

Il y a des eaux qui contiennent du fer oxidé ; il s'y trouve en dissolution, soit à la faveur de l'acide carbonique, soit, et c'est ce qui a lieu le plus communément, quand des matières

organiques y sont elles-mêmes en dissolution. Comme une infusion de noix de galle, en présence des sels ferriques, donne naissance à une couleur bleuâtre, et que le prussiate de potasse avec ces mêmes sels produit un précipité bleu, on se sert ordinairement de ces deux réactifs pour découvrir le fer qui est en dissolution dans l'eau. Quelquefois, cependant, ce métal est masqué par des matières organiques, au point que la plupart des réactifs sont impuissants pour le déceler. Ce qu'il convient de faire alors pour s'assurer s'il y a ou s'il n'y a pas de fer en dissolution dans l'eau, c'est ou d'évaporer l'eau à siccité, d'incinérer le résidu et de le dissoudre ensuite, ou bien de saturer l'eau de chlore gazeux, de la faire bouillir pour en expulser l'excès de ce gaz, et d'y verser ensuite du sulfure ammoniaque. Si la liqueur se colore en noir, c'est une preuve qu'il y a du fer dans l'eau ainsi analysée. Il arrive quelquefois que le précipité ne se forme qu'au bout d'un certain temps, comme aussi il peut y avoir immédiatement un précipité noir qui, recueilli, lavé et dissous dans les acides, donne lieu à un sel possédant tous les caractères spécifiques des sels de fer.

Outre ces substances, qui toutes exercent une influence marquée dans les diverses opérations de l'art qui nous occupe, la silice et des sels à bases sodique et potassique se rencontrent aussi dans certaines eaux, mais sans leur communiquer de propriétés qui puissent inquiéter le fabricant. On peut toutefois déterminer la quantité de ceux-ci en évaporant à siccité trois ou quatre litres d'eau dans une capsule de porcelaine, et en pesant le résidu.

Quand on veut connaître seulement la quantité relative des matières salines qui sont en dissolution dans les différentes eaux, on se sert de l'iodure d'amidon, dont la précipitation est d'autant plus rapide qu'il y a plus de sels.

§ 79. *Propriétés physiques de l'eau.* L'eau existe sous trois états : (*a*) à l'état solide ou de glace ; (*b*) à l'état liquide ou d'eau proprement dite ; (*c*) à l'état de vapeur. C'est sous ces deux derniers états que nous avons à l'étudier.

§ 80. *Eau à l'état liquide.* La densité de l'eau est variable ; elle diminue à mesure que sa température augmente ; cependant l'eau présente cette particularité que, chauffée de 0° à + 4°, elle diminue de volume, au lieu de se dilater, et par conséquent, dans ce cas particulier, augmente de densité par l'effet de la chaleur.

Par des méthodes décrites dans tous les ouvrages de physique, on a établi le poids relatif de tous les corps solides et liquides en prenant pour unité de volume le poids d'un volume d'eau. C'est ce qu'on appelle la densité ou pesanteur spécifique de ces corps.

Nous donnons dans le tableau suivant la pesanteur spécifique de la plupart des corps employés dans les laboratoires des établissements de toiles peintes.

| | |
|---|---|
| Eau | 1. |
| Soufre | 1,868 |
| Iode | 4,948 |
| Phosphore | 1,77 |
| Arsenic | 5,766 |
| Acide arsénique | 3.734 |
| — arsénieux | 3,720 |
| Diamant | 3,521 |
| Anthracite | 1,40 |
| Houille | 1,27 |
| Lignite | 1, à 1,4 |
| Chlorure ammonique | 1,528 |
| Carbonate ammonique | 1,526 |
| — potassique | 2.264 |
| Hydrate potassique | 2,656 |
| Sulfate potassique | 2,636 |
| Bisulfate potassique | 2,19 |
| Chlorure potassique | 1.836 |
| Chlorate potassique | 1,936 |
| Chromate potassique | 2,640 |
| Bichromate potassique | 2,602 |
| Nitrate potassique | 1,980 |
| Bi-arséniate potassique | 2,638 |

| | |
|---|---|
| Prussiate de potasse (cyanure ferroso-potassique) | 1,833 |
| Bi-tartrate potassique | 1,915 |
| Bi-oxalate potassique | 1,66 |
| Carbonate sodique | 2,465 |
| — *idem* cristallisé | 1,359 |
| Sulfate sodique *idem* | 2,246 |
| Chlorure sodique | 1,9897 |
| Acétate sodique | 2,109 |
| Borax | 1,716 |
| Phosphate sodique | 1,333 |
| Chaux | 3,179 |
| Carbonate calcique | 2,620 |
| Sulfate calcique | 2,317 |
| — barytique | 4,79 |
| Alumine | 4,00 |
| Alun | 1,720 |
| Oxide chromique | 2,61 |
| Nickel | 8,279 |
| Cobalt | 7,814 |
| Fer | 7,780 |
| Acier | 7,816 |
| Oxide ferrique | 4,959 |
| Sulfate ferreux cristallisé | 1,839 |
| Zinc | 6,861 |
| Oxide zincique | 5,600 |
| Sulfate zincique cristallisé | 2,036 |
| Chlorure zincique | 1,577 |
| Nitrate zincique | 2,096 |
| Étain | 7,29 |
| Oxide stannique | 6,900 |
| — *idem* hydraté | 4,933 |
| Chlorure stanneux cristallisé | 2,293 |
| — stannique liquide | 2,23 |
| Antimoine | 6,712 |
| Sulfure antimonique | 4,752 |
| Bismuth | 9,822 |
| Plomb | 11,352 |
| Oxide plombique | 9,277 |
| Nitrate plombique | 4,230 |
| Acétate *idem* | 2,395 |

| | |
|---|---|
| Sulfate *idem* | 6,169 |
| Cuivre | 8,878 |
| Oxide cuivrique | 6,430 |
| Sulfate cuivrique cristallisé | 2,213 |
| Nitrate *idem* *idem* | 2,174 |
| Chlorure cuivrique | 3,67 |
| Acétate *idem* | 1,779 |
| Argent | 10,474 |
| Mercure | 13,550 |
| Chlorure mercurique | 5,420 |
| Acide tartrique cristallisé | 1,750 |
| — oxalique | 1,507 |
| — citrique | 1,617 |
| Vinaigre | 1,007 |
| Acide acétique concentré | 1,063 |
| Sucre | 1,604 |
| Amidon | 1,530 |
| Fécule | 1,498 |
| Gomme arabique | 1,43 |
| Bois de hêtre | 0,852 |
| Frêne | 0,845 |
| If | 0,807 |
| Orme | 0,800 |
| Pommier | 0,733 |
| Oranger | 0,705 |
| Sapin | 0,657 |
| Tilleul | 0,604 |
| Cyprès | 0,598 |
| Cèdre | 0,561 |
| Peuplier d'Espagne | 0,529 |
| — ordinaire | 0,383 |
| Liége | 0,240 |
| Résines | 1,085 |
| Cire | 0,965 |
| Blanc de baleine | 0,9430 |
| Axonge | 0,938 |
| Savon | 0,9669 à 1,0705 |
| Huile d'olive | 0,9192 |
| Alcool | 0,792 |
| Éther sulfurique | 0,711 |

La connaissance de la pesanteur spécifique des corps permet, soit de calculer la capacité des vases destinés à contenir des substances quelconques, soit de vérifier des pesées ou des mesures, soit enfin de mesurer un corps qui ne peut pas être pesé. et *vice versâ*.

P étant le poids d'un corps,

D sa densité ou son poids relatif,

V son volume.

$\frac{P}{D} = V$ ou le volume de ce corps.

$V \times D = P$ ou le poids de ce corps.

J'admets qu'on veuille connaître le volume de 65 kilogrammes d'alun, on divisera ce dernier nombre par 1,720, qui est celui de la densité de l'alun, et l'on aura pour quotient 38[lit.],25; qu'au dépourvu de vases propres au mesurage des liquides on soit obligé de connaître l'équivalent en poids de 25 litres d'alcool, on multipliera 25 par le nombre 0,792, qui est celui de la densité de l'alcool absolu, et l'on aura pour produit 19,80, ou le nombre de kilogrammes d'alcool, qui représente exactement les 25 litres.

Un fabricant reçoit 360 kilogrammes d'huile d'olive, et désire connaître de quelle capacité doit être le vase destiné à la contenir; en divisant 360 par 0,9153, densité de l'huile d'olive, il trouve pour quotient 394[lit.],5, expression de cette capacité.

La chaleur n'est pas le seul agent qui modifie la densité de l'eau : tous les corps qui peuvent se dissoudre dans ce liquide influent sur sa densité, soit en l'augmentant, soit en la diminuant, selon que ces corps sont eux-mêmes ou plus denses que l'eau, comme l'acide sulfurique par exemple, ou moins denses, comme l'alcool et l'ammoniaque.

Les variations, soit en plus, soit en moins, que fait subir à la densité de l'eau la dissolution d'une substance quelconque,

ont fait imaginer un instrument très répandu dans les arts, l'aréomètre. La construction de l'aréomètre repose sur ce principe, qu'un corps mis dans un liquide s'y enfonce plus ou moins, selon que la densité en est plus ou moins grande que celle de ce liquide. C'est à l'aide de cet instrument qu'on évalue la quantité de matières salines d'acides et d'alcalis en dissolution dans un liquide; mais les indications qu'il fournit ne sont pas d'une rigueur absolue, attendu que la densité de l'eau, par exemple, n'augmente pas et ne diminue pas toujours proportionnellement au poids de la substance qu'on y introduit. Il faudrait, pour que des instruments de ce genre fussent tout-à-fait exacts, que, comme M. Gay-Lussac l'a fait pour l'alcoolomètre, ils fussent gradués pour chacune des dissolutions au dosage desquelles ils doivent servir, parce que, durant le mélange de deux liquides ou la solution d'un corps solide dans un liquide, il se produit des contractions qui font que la densité du mélange n'est pas la moyenne de la densité des corps mélangés. Parmi ces instruments, le plus généralement employé est l'aréomètre de Baumé ; celui de Richter, cependant, lui est préférable, en ce qu'il donne directement la densité du liquide, tandis que celui de Baumé, divisé en degrés de pure convention, ne l'indique qu'autant qu'on connaît la relation qui existe entre la quantité du corps dissous et les degrés de l'instrument gradué.

Comme il y a pour un grand nombre de corps liquides des tables qui établissent la relation existant entre la densité de ces liquides et le poids des substances qui y sont en dissolution, nous pensons qu'on ferait bien de substituer à l'aréomètre de Baumé les densimètres et volumètres spécifiques de MM. Gay-Lussac et Collardeau, à l'aide desquels on obtient des indications infiniment plus précises, surtout quand on a soin de tenir compte de la température du liquide.

§ 81. *Eau à l'état de vapeur.* Soumise à l'action de la chaleur, l'eau se dilate d'abord, puis entre en ébullition, et enfin se réduit en vapeur à un degré de température qui est déterminé par

l'influence de la pression à laquelle elle est soumise. Ce degré de température où l'eau entre en ébullition est d'autant plus bas que la pression est plus faible, et d'autant plus élevé, par conséquent, que la pression est plus forte. On conçoit donc que si, à l'aide d'un corps de pompe, l'on vient à soustraire l'eau à la pression de l'atmosphère, elle pourra bouillir à une température très basse, et même se vaporiser à 0°. On comprend de même que, chauffée dans un vase clos dont la résistance des parois viendra s'ajouter à la pression de l'atmosphère, l'eau n'entrera en ébullition qu'à une température infiniment plus élevée, et que même elle pourra être chauffée sans bouillir tant que la résistance des parois du vase ne sera pas vaincue par la tension de la vapeur d'eau.

§ 82. Indépendamment de la pression, il est des corps qui peuvent agir physiquement et chimiquement sur l'eau, de manière à en faire varier beaucoup le point d'ébullition. Ainsi, M. Gay-Lussac a démontré par expérience qu'une eau bouillante et retirée du feu entrera de nouveau en ébullition, quoique soustraite à l'influence de la chaleur, si on y jette quelque peu de limaille de fer ou de tout autre corps poreux; tandis qu'au contraire cette eau restât-elle sur le feu, on en arrête instantanément l'ébullition en y dissolvant des sels déliquescents, tels que, par exemple, le chlorure et le nitrate calcique, l'acétate et le nitrate potassique, les chlorures zincique et sodique. (Voyez notre *Int.* à l'Ét., p. 194.)

Quand l'eau a été chauffée de manière que sa tension fasse équilibre à la pression atmosphérique seulement, ou à cette pression, augmentée soit par l'action chimique des corps qu'on a dissous dans le liquide, soit par la pression des parois des vases dans lesquels se trouve ce liquide, elle se réduit en vapeur en produisant à 0$^{m}$,76 de pression, un volume de vapeur 1,700 fois plus grand que celui de l'eau à l'état liquide. Durant ce changement d'état, l'eau absorbe une quantité de chaleur qui devient insensible au thermomètre, et que par cela même on désigne sous le nom de chaleur *latente*. Un litre d'eau, chauffée

au point d'être réduite en gaz, produit 1,700 litres de vapeur, et rend *latente* une quantité de chaleur telle que 5$^{k.}$,60 d'eau à 0° étant mis en contact avec ces 1,700 litres de vapeur, il en résulte 6$^{k.}$,60 d'eau à 100°. C'est sur cette propriété dont jouit l'eau de changer ainsi d'état physique que reposent toutes les applications de la vapeur, soit qu'on lui demande de la force, soit qu'on lui demande de la chaleur.

Les fabricants étant tous les jours dans l'obligation d'apprécier le degré de température et de tension de la vapeur dont ils font usage, nous reproduisons ici un tableau de MM. Arago et Dulong sur la force élastique de la vapeur aux différentes pressions.

| ÉLASTICITÉ DES VAPEURS | | Température correspondante de la vapeur. | Pression sur un centimètre carré en kilogrammes. |
|---|---|---|---|
| exprimée en atmosphères. | comparée avec une colonne de mercure en mètres. | | |
| | m | o | k |
| 1 | 0,76 | 100 | 1,033 |
| 1,5 | 1,14 | 112,2 | 1,549 |
| 2 | 1,52 | 121,4 | 2,066 |
| 2,5 | 1,90 | 128,8 | 2,582 |
| 3 | 2,28 | 135,1 | 3,099 |
| 3,5 | 2,66 | 140,6 | 3,615 |
| 4 | 3,04 | 145,4 | 4,132 |
| 4,5 | 3,42 | 149,06 | 4,648 |
| 5 | 3,80 | 153,08 | 5,165 |
| 5,5 | 4,18 | 156,8 | 5,681 |
| 6 | 4,56 | 160,2 | 6,198 |
| 6,5 | 4,94 | 163,48 | 6,714 |
| 7 | 5,32 | 166,5 | 7,231 |
| 7,6 | 5,70 | 169,37 | 7,747 |
| 8 | 6,08 | 172,1 | 8,264 |
| 9 | 6,84 | 177,1 | 9,297 |
| 10 | 7,60 | 181,6 | 10,33 |
| 11 | 7,36 | 186,03 | 11,363 |
| 12 | 9,12 | 190 | 12,396 |
| 13 | 9,88 | 193,7 | 13,429 |
| 14 | 10,64 | 197,19 | 14,462 |
| 15 | 11,40 | 200,48 | 15,495 |
| 16 | 12,16 | 203,6 | 16,528 |
| 17 | 12,92 | 206,57 | 17,561 |
| 18 | 13,68 | 209,4 | 18,494 |
| 19 | 14,44 | 212,1 | 19,627 |
| 20 | 15,20 | 214,7 | 20,660 |
| 21 | 15,96 | 217,2 | 21,693 |
| 22 | 16,72 | 219,6 | 22,726 |
| 23 | 17,48 | 221,9 | 23,759 |
| 24 | 18,24 | 224,2 | 24,792 |
| 25 | 19,00 | 226,3 | 25,825 |
| 30 | 22,80 | 236,2 | 30,990 |
| 35 | 26,60 | 244,85 | 36,155 |
| 40 | 30,40 | 252,55 | 41,320 |
| 45 | 34,20 | 259,52 | 46,485 |
| 50 | 38,00 | 265,89 | 51,650 |

§ 83. **Propriétés chimiques.** Les phénomènes chimiques auxquels l'eau peut donner naissance sont tellement nombreux, qu'il nous serait impossible de les passer tous en revue dans ce travail; nous nous bornerons à énumérer les principaux points sous lesquels il convient d'envisager l'eau, afin d'en faire comprendre l'importance dans la plupart des opérations de teinture.

Par une influence en quelque sorte physique, l'eau, en présence de certains corps, détermine une action chimique. Ainsi le fer et l'étain, qui résistent à l'action de l'acide nitrique concentré, s'oxident immédiatement sous l'influence d'une certaine quantité d'eau. Le zinc, qui, en contact à froid avec l'acide sulfurique concentré, peut rester inattaqué, s'oxide pareillement dès qu'on ajoute de l'eau à ce mélange. Les carbonates barytique, potassique et sodique, qui résistent à l'action d'une température très élevée, se décomposent sur-le-champ lorsqu'on les chauffe en présence d'un courant de vapeur d'eau. Souvent, pour opérer une double décomposition entre des sels solubles, on est obligé de faire intervenir l'eau. On peut, par exemple, verser une solution de carbonate sodique dans une solution concentrée de nitrates calcique et magnésique, sans qu'il s'y forme un précipité en rapport avec les quantités de chaux, de magnésie, qui se trouvent dans la liqueur; mais aussitôt qu'on y ajoute de l'eau, il se produit un précipité abondant. Enfin il y a des dissolutions salines auxquelles on ne peut ajouter d'eau sans qu'il en résulte un trouble, dû à la décomposition du sel dissous; c'est particulièrement dans les dissolutions de mordants qu'on étend d'eau que ce fait est observé. Ce genre de phénomène explique l'obligation où l'on est de faire intervenir de la vapeur d'eau, durant l'impression des mordants, pour chasser de ces derniers l'acide acétique. Enfin tout le monde connaît l'effet de l'eau dans le volcan de Lemery.

L'eau peut concourir directement à former des combinaisons avec une multitude de corps, mais surtout avec des composés d'un ordre élevé. De telles combinaisons contractent ordinai-

rement la propriété de se dissoudre dans l'eau; quand il en est autrement, elles jouissent de propriétés particulières auxquelles on ne peut être assez attentif.

Ces combinaisons, se formant à deux conditions, ne doivent point être confondues.

Dans les unes, l'eau se combine sans développement de chaleur, en sorte qu'elle peut toujours en être expulsée par des agents purement physiques, comme si elle y était libre. Du bois, du charbon, des tissus exposés à l'air humide, ou même immergés dans l'eau, absorbent de ce liquide des quantités fixes et déterminées. Un sel dissous et cristallisé dans l'eau, le sulfate sodique, par exemple, retient 10 équivalents d'eau, comme partie constituante : or, cette eau, ces différents corps la perdent dans toutes les circonstances où elle pourrait être enlevée si elle était isolée. Faisons remarquer que dans ce genre de combinaison les propriétés chimiques des corps n'ont éprouvé aucune altération; ils se comportent, jusqu'à un certain point, comme s'ils étaient pris isolément

Dans les autres, l'eau, en se combinant avec les corps, développe une certaine quantité de chaleur; c'est ce que l'on remarque en mettant l'eau en contact avec les acides sulfurique et phosphorique, et avec les oxides barytique, strontique et calcique, ainsi qu'avec certains sels, le nitrate calcique et le carbonate potassique, par exemple. Dans ces combinaisons, l'eau ne peut être enlevée que par l'intervention d'un agent chimique; si l'expulsion de ce véhicule peut avoir lieu par le calorique, ce n'est qu'à une température bien supérieure à celle où l'eau libre entre en ébullition. Dans ce dernier cas, les corps en combinaison avec l'eau acquièrent quelquefois des propriétés chimiques qu'ils ne possédaient pas : ainsi les oxides ferrique, aluminique, chromique et stannique, privés d'eau par calcination, sont des corps parfaitement indifférents, incapables de se combiner, tandis que, unis à l'eau, ils jouissent de la faculté d'engendrer des sels par leur combinaison avec les acides.

Les corps qui se dissolvent dans l'eau sont :

Parmi les corps simples, l'oxigène, le chlore, le brome, l'iode et l'azote ; les autres y sont insolubles ou peu solubles.

Parmi les composés binaires du premier ordre, tous les oxacides, l'acide silicique excepté, lorsqu'il a été mis en liberté dans des conditions à ne pouvoir pas s'hydrater ; les oxides et les sulfures ammonique, potassique, sodique, lithique, barytique, strontique et calcique ; tous les chlorures, excepté les chlorures cuivreux, mercureux et argentique, et enfin un grand nombre de fluorures, de bromures et d'iodures.

Parmi les composés binaires du second ordre (les sels), tous les sels à base potassique, sodique et ammonique, excepté l'hyperchlorate, le fluosilicate potassique et l'antimoniate sodique.

Quant aux autres sels, quelle que soit la nature de leurs bases, qu'ils soient saturés ou acides, ils sont solubles dans l'eau à peu d'exceptions près pour chaque genre, pourvu que les acides qui les constituent aient pris naissance indirectement ; tels sont les nitrates, les chlorates, les sulfates, etc. (Voyez notre *Int.* à l'Ét., p. 194-199.)

On peut établir en thèse générale qu'un corps n'est soluble dans l'eau qu'autant que le volume moléculaire de son équivalent est égal au moins à 336 c. c., en prenant l'équivalent de l'eau pour 112 c. c. Ainsi :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Le vol. de | 1 éq. de soufre. . . . . . . | = 112 c.c. | Le soufre est insolub |
| — | 1 éq. de carbonate barytique | = 224 | Le carbonate barytiq. est insoluble. |
| — | 1 éq. de chlore. . . . . . . | = 336 | Le chlore est soluble |
| — | 1 éq. acide sulfurique. . . . | = 336 | L'ac. sulf. est solubl |
| — | 1 éq. nitrate plombique. . . | = 448 | Le nitrate plombique est soluble. |

Parmi les substances d'origine organique, celles qui se dissolvent principalement dans l'eau sont les substances riches en

oxigène; les acides par exemple; les substances neutres, représentées par du charbon, plus les éléments de l'eau, enfin toutes les matières colorantes à peu d'exceptions près

L'eau agit chimiquement sur les corps par l'un ou par l'autre de ses principes constituants, ou par les deux à la fois.

En mettant l'eau en contact avec le chlore, le brome et l'iode, on obtient un mélange oxidant puissant par suite de l'action que ces trois corps exercent sur l'hydrogène, l'un des principes constituants de l'eau. Quand au contraire l'eau est en contact avec un corps avide d'oxigène, elle lui cède tout son oxigène, et son hydrogène est mis en liberté. On conçoit d'après cela que tous les corps composés binaires du premier ordre, dont les éléments ont une tendance marquée pour l'un ou pour l'autre des principes constituants de l'eau ou pour les deux à la fois, doivent être détruits par elle. On remarque, en effet, que les chlorides, les bromides et les iodides sont presque tous décomposés par l'eau. Les corps halogènes, en s'hydrogénant, abandonnent les radicaux auxquels ils étaient unis, qui s'oxident alors aux dépens de l'oxigène de l'eau.

Les chlorides antimonique, phosphorique et arsénieux ne peuvent pas se trouver en contact avec l'eau sans se transformer sur-le-champ en chloride hydrique et en oxacides.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Le chloride antimonique. . | $Cl^{10} Sb^{2}$ | = | $Cl^{10} H^{10}$ ou 5 éq. chloride hydriq. |
| d'après la formule . . . | $H^{10} O^{5}$ | | $Sb^{2} O^{5}$ ou 1 éq. acide antimoniq. |
| Le chloride phosphorique. | $Cl^{10} P^{2}$ | = | $Cl^{10} H^{10}$ ou 5 éq. chloride hydriq. |
| d'après la formule . . . | $H^{10} O^{5}$ | | $P^{2} O^{5}$ ou 1 éq. acide phosphor. |
| Le chloride arsénieux . . | $Cl^{6} As^{2}$ | = | $Cl^{6} H^{6}$ ou 3 éq. chloride hydriq |
| d'après la formule. . . | $H^{6} O^{3}$ | | $As^{2} O^{3}$ ou 1 éq. acide arsénieux. |

Enfin en contact avec les matières organiques, l'eau agit, dans des conditions déterminées, comme agent oxidant des plus énergiques.

§ 84. **Applications.** L'eau est employée à l'état de vapeur ou à l'état liquide; dans le premier cas on s'en sert ou pour

chauffer des bains de teinture, en utilisant la chaleur latente de la vapeur d'eau (voyez spécialement l'opération du garançage), ou pour vaporiser des tissus sur lesquels sont imprimées des couleurs qui se combinent plus intimement par cette opération. (Voyez *Vaporisage*.)

La vapeur d'eau est encore employée comme force motrice; mais il n'entre point dans nos attributions de l'envisager ici sous ce point de vue.

Dans tous les cas où il s'agit d'utiliser la vapeur d'eau, les vases où elle est produite, désignés sous le nom de générateur, se recouvrent souvent à l'intérieur d'un sédiment formé par les matières salines qu'abandonne l'eau en passant à l'état de vapeur. De là des inconvénients graves, en tête desquels il faut placer celui de faire perdre aux parois métalliques de ces vases une partie de leur pouvoir conducteur de la chaleur et d'obliger d'en porter les surfaces de chauffe à une température très élevée; d'où résultent non seulement une plus grande détérioration des bouilleurs, mais encore des accidents fréquents et plus ou moins dangereux. Il est donc très important de prévenir la formation de ces dépôts, surtout quand ils sont sédimenteux et compactes, comme il arrive trop souvent. A cet effet plusieurs moyens ont été proposés. Des chimistes recommandent de mélanger à l'eau une certaine quantité de carbonate sodique; d'autres donnent la préférence à l'alun. D'après des expériences qui nous sont propres, nous avons lieu de croire que les tartrates potassique et sodique sont les agents les plus propres à prévenir ces dépôts stratiformes. 2 ou 3 kilog. de l'un de ces sels suffisent pour préserver de cet inconvénient, pendant des mois, des bouilleurs qui marchent sans interruption. Il s'y produit bien un dépôt, mais formé de tartrate calcique, sel pulvérulent qui n'adhère pas aux parois des vases. La dépense est d'ailleurs fort peu considérable; car, outre que ces tartrates sont à très bas prix, en vidant la chaudière on peut neutraliser l'eau par un sel de chaux et précipiter

ainsi l'acide tartrique qu'elle renferme encore en dissolution, à l'état de tartrate calcique. Ce dernier, recueilli et décomposé par l'acide sulfurique, donne de l'acide tartrique étendu, et celui-ci, saturé par la soude ou la potasse, redevient propre à une nouvelle opération.

L'eau est employée dans presque toutes les opérations qui constituent l'art de la toile peinte; dans le blanchiment et le nettoyage des toiles, dans les bains de teinture, et comme véhicule pour la confection des couleurs.

Les matières salines étrangères que renferme l'eau, et qui varient suivant la nature des terrains qu'elle traverse, exercent une très grande influence sur les opérations de teinture en particulier. Nous indiquerons les moyens de corriger et de prévenir autant que possible les fâcheux effets de ces substances quand nous traiterons des matières colorantes.

### *Eau oxigénée.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . | $\dot{H} + O$ |
| Équivalent. . . . . . | 212,48 |

§ 85. Ainsi que l'indique son nom, ce corps résulte de la combinaison de l'eau avec l'oxigène. C'est le produit le plus remarquable que l'on doive à la chimie; jusqu'ici on ne l'a obtenu qu'en décomposant certains suroxides par des acides en présence de l'eau. (Voyez notre *Int.* à l'Ét.) Nous ignorons s'il se forme dans d'autres circonstances.

L'eau oxigénée est le corps oxidant le plus énergique que l'on connaisse; doué de la plus grande instabilité, il abandonne son oxigène dans des circonstances très variées et détruit les couleurs. (Voyez *Blanchiment.*)

# CHAPITRE IX.

## CYANOGÈNE ET SES COMPOSÉS.

CYANURE FERROSO-POTASSIQUE ; CYANURE FERRICO-POTASSIQUE ; BLEU DE PRUSSE.

Formule. . . . . . . . . $Cy^2$
Équivalent. . . . . . 164,96 × 2 = 329,91

§ 86. Le carbone et le nitrogène, placés dans des circonstances convenables, s'unissent pour donner naissance à un composé remarquable à plus d'un titre, le cyanogène. Ce corps, en effet, tout composé qu'il est, nous fournit l'exemple frappant, et pendant longtemps unique, d'un corps qui se comporte à la manière du chlore, du brome, du soufre, etc., que nous considérons comme des corps simples. Le cyanogène est susceptible de former de belles combinaisons avec un grand nombre de corps simples tantôt isolés et tantôt réunis, et constitue ainsi ce que l'on appelle des cyanures simples et des cyanures doubles. Nous allons d'abord nous occuper du plus important de ces cyanures, attendu que toutes les autres préparations du cyanogène en dérivent directement ou indirectement.

### *Cyanure ferroso-potassique.*

Formule. . . . . . . $Cy^2 Fe + 2 Cy^2 K + 3 H^2 O$
Équivalent. . . . . . 2646,21

§ 87. C'est ordinairement sous le nom de *prussiate de potasse* que ce sel est livré par le commerce ; il est aussi connu sous celui de *cyanure jaune*, ainsi que sous la dénomination de *ferrocyanure de potassium*.

On prépare ce sel en grand en calcinant au rouge un mélange de charbon animal, de matières animales et de carbonate

potassique. Il est livré aux industriels dans un très grand état de pureté. Ses cristaux de couleur jaune-citron se présentent sous forme de prismes raccourcis, tronqués sur les arêtes et les angles, ou de table dérivant de l'octaèdre. Sa densité est égale à 1,832; il ne s'altère point à l'air; mais chauffé à 100°, il perd environ 13 p. 0/0 d'eau et devient anhydre. Il exige 4 parties d'eau froide et seulement 2 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. L'alcool, dans lequel il est complétement insoluble, le précipite même de ses dissolutions aqueuses. La couleur de ce sel n'est pas toujours la même; quelquefois, au lieu d'être jaune-citron, elle est d'un jaune grisâtre : cette teinte doit être attribuée à la présence d'une petite quantité de sulfure ferreux.

§ 88. **Applications.** Depuis qu'il est connu, le cyanure ferroso-potassique a servi à la préparation du bleu de Prusse. On l'emploie aussi à la fabrication du cyanure rouge ou cyanure ferrico-potassique, soit en dirigeant un courant de chlore dans une dissolution de cyanure jaune jusqu'à ce qu'elle cesse de précipiter en bleu les sels ferriques, soit en faisant bouillir une dissolution de ce cyanure avec une certaine quantité de chlorure de chaux ou de bichromate potassique. On explique cette transformation en admettant qu'une certaine quantité de cyanogène du cyanure potassique se trouve déplacée et transforme le cyanure ferreux en cyanure ferrique, lequel, venant à se combiner avec le cyanure potassique non décomposé, donne naissance au cyanure ferrico-potassique, en même temps qu'il se produit du chlorure potassique. C'est au reste ce qui ressort mieux encore de la formule ci-après.



$$2\,(Cy^2\,Fe + Cy^4\,K^2) + Cl^2 = Cl^2\,K + (Cy^6\,Fe^2\,Cy^6\,K^3).$$

L'un et l'autre de ces sels, les cyanures jaune et rouge, sont employés dans la préparation des bleus et verts d'application, sur coton, sur soie, sur laine et sur chaîne coton. La couleur bleue est due le plus souvent à la destruction de ces sels

par les acides, et à l'oxidation du produit qui en est le résultat par l'oxigène de l'air ou de certains agents oxidants.

On les emploie enfin comme réactifs propres à déceler la présence de certains métaux tenus en dissolution dans l'eau, lorsqu'ils sont à l'état salin.

### *Bleu de Prusse.*

§ 89. Le bleu de Prusse ou bleu de Paris se livre dans le commerce en pâte et en tablettes ; dans le premier cas il est hydraté, dans le second il a été desséché. Sous ces deux états il se présente avec des qualités différentes de nature et de nuances, qui proviennent ou des matières étrangères que la fraude y associe, ou des divers procédés à l'aide desquels on l'obtient, et qui sont les suivants :

*a*. On précipite un sel ferrique (le nitrate, le chlorure ou le sulfate) par une quantité suffisante de cyanure ferroso-potassique, en évitant toutefois que ce dernier soit en excès.

*b*. On précipite une dissolution de sulfate ferreux par le cyanure ferroso-potassique, et l'on expose à l'air le précipité blanc ainsi obtenu jusqu'à ce qu'il arrive à la teinte bleue voulue, en se saturant d'oxigène.

*c*. On précipite une dissolution de sulfate ferreux par une dissolution de cyanure ferroso-potassique, contenant chacune six parties de sel dans quinze parties d'eau. Sur le précipité on verse une partie d'acide sulfurique et vingt-quatre parties de chloride hydrique fumant ; et enfin pour l'oxider, on ajoute peu à peu à ce mélange une partie de chlorure de chaux dissous dans quatre-vingts parties d'eau.

*d*. On précipite comme ci-dessus une dissolution de sulfate ferreux par une dissolution de cyanure ferroso-potassique, et l'on oxide le précipité, qui est blanc-bleuâtre, soit par un courant de chlore, soit, ce qui est préférable, par une certaine pro-

portion d'acide nitrique que l'on fait chauffer avec ce précipité sous l'influence de l'eau.

*e*. On précipite une dissolution de sulfate ferreux par une dissolution de cyanure ferrico-potassique (cyanure rouge).

*f*. On mélange dans des proportions convenables une dissolution de sel ferrique (le chlorure, le nitrate ou le sulfate) avec une solution de cyanure ferrico-potassique ; il ne se forme point d'abord de précipité ; mais par l'action d'un corps réducteur que l'on met en présence, il se produit sur-le-champ un très beau bleu. Comme agent réducteur, nous employons le chlorure stanneux ou bien l'acide sulfureux. Avec le premier on obtient un bleu clair de toute beauté ; avec le second, en portant le mélange à l'ébullition, on produit un bleu beaucoup plus intense, mais qui est sujet à prendre une teinte verdâtre que n'offre jamais le bleu réduit par le chlorure stanneux.

Enfin des fabricants de bleu de Prusse, durant la précipitation de cette couleur, déterminent simultanément celle d'une certaine quantité d'alumine hydratée, qui en change la nuance et en diminue la richesse Il y en a même qui, sans respect pour les intérêts du consommateur, incorporent dans le bleu de Prusse d'assez fortes proportions d'empois d'amidon, qu'ils dissimulent complétement en le colorant par l'iode.

§ 90. Ces conditions diverses dans lesquelles nous venons de voir se former le bleu de Prusse nous expliquent les différences constatées dans la composition de cette couleur.

Le bleu de Prusse ordin. est formé de $Cy^{18}\,Fe^{7} = 3\,Fe\,Cy^{2} + 2\,(Fe^{2}\,Cy^{6}$
Le bleu de Prusse basique — de $Cy^{18}\,Fe^{9}\,O^{3} = 3\,Fe\,Cy^{2} + 2\,(Fe^{2}\,Cy^{6}) + Fe^{2}\,O^{3}$
Le bleu de Prusse soluble — de $Cy^{12}\,Fe^{4}\,K = 2\,Fe\,Cy^{2} + Fe^{2}\,Cy^{6} + K\,Cy^{2}$
Le bleu de Prusse obtenu par le cyanure rouge et un sel ferreux de $Cy^{12} + Fe^{5} = 3\,Fe\,Cy^{2} + Fe^{2}\,Cy$

Ce dernier se distingue facilement des autres ; bouilli avec

le cyanure ferroso-potassique, il se décompose en cyanure double de fer et de potasse insoluble, ainsi qu'en cyanure rouge (cyanure ferrico-potassique) qui reste en dissolution dans l'eau.

Lorsque la fécule est en forte proportion dans le bleu de Prusse, on l'y reconnaît à la propriété qu'elle a de se fondre et de se boursoufler sur les charbons ardents, tandis que dans les mêmes circonstances le bleu de Prusse pur ou mélangé souvent d'une petite quantité de fécule, se décompose sans se fondre. Dans tous les cas, qu'il y ait peu ou beaucoup de fécule, on fait bouillir le bleu de Prusse dans une eau aiguisée d'acide sulfurique qui transforme la fécule en sucre ; on filtre la liqueur, on la sature ensuite par une quantité convenable de craie; on la filtré de nouveau, et on l'évapore pour la débarrasser du sulfate calcique retenu en dissolution. On obtient en dernier lieu une liqueur sucrée qui, en présence de la levûre de bière, subit la fermentation alcoolique, c'est-à-dire se transforme en alcool et en acide carbonique. La quantité de ces deux derniers produits est proportionnelle à la quantité de fécule ajoutée au bleu de Prusse. L'iode, qui est le réactif le plus propre à déceler la présence de la fécule, qu'il colore en bleu, ne peut guère être employé dans le genre d'investigation qui nous occupe, parce que la nuance qu'il acquiert en se combinant avec la fécule, se confond avec celle du bleu de Prusse maintenu en suspension.

Pour découvrir dans certains bleus de Prusse l'alumine qui s'y rencontre, on calcine dans un petit creuset de platine ou d'argent un mélange de ce bleu, de nitrate et d'hydrate potassique. La calcination achevée, on traite la masse calcinée par trois ou quatre fois son poids d'eau ; on fait alors bouillir le tout, puis on le filtre. La majeure partie du fer reste sur le filtre ; la liqueur qui passe au travers est alcaline, et on la sature par une addition convenable d'acide nitrique jusqu'à ce qu'elle ait acquis une réaction acide : on y verse ensuite de l'ammoniaque ou du

carbonate ammonique qui détermine un précipité gélatineux d'alumine, quand cette dernière base fait partie du bleu de Prusse qu'on examine. Comme ce bleu est plus ou moins basique, rien n'est plus facile que de doser l'oxide de fer qu'il contient parfois en excès ; il suffit de le faire bouillir avec une dissolution de potasse caustique qui le transforme en cyanure ferroso-potassique : il se dépose une quantité correspondante d'oxide ferrique qui, recueilli sur un filtre, lavé, desséché et pesé, fait connaître le poids du fer ; ce poids, comparé à celui que fournit le bleu de Prusse pur, permet de juger si l'échantillon qu'on essaie est ou non basique. On sait que cent parties de bleu de Prusse pur contiennent 44.4 de fer.

Enfin le bleu de Prusse en pâte étant hydraté contient des quantités variables d'eau qu'on évalue en desséchant à 100° un poids donné de ce produit.

§ 91. **Applications.** Le bleu de Prusse employé comme couleur d'application s'imprime, tantôt simplement délayé et épaissi, et alors il ne pénètre pas dans les tissus, il ne fait que les couvrir ; tantôt préalablement dissous dans un acide, et dans ce cas il imbibe le tissu, et par l'intervention d'un agent convenable, y devient insoluble et adhérent. En outre, comme le bleu de Prusse s'allie à diverses couleurs jaunes, il entre comme partie constituante dans plusieurs verts d'application.

## CHAPITRE X.

### AMMONIAQUE ET SES COMPOSÉS.

GAZ AMMONIAC ; HYDRATE AMMONIQUE ; SULFURE AMMONIQUE ; CHLORURE AMMONIQUE ; SULFATE AMMONIQUE ; CARBONATE AMMONIQUE ET NITRATE AMMONIQUE.

#### *Gaz ammoniac*

Formule . . . . . . . . $H^6 N^2$
Équivalent. . . . . . 214.46

§ 92. Le gaz ammoniac est essentiellement un produit de la-

boratoire ; il est incolore, d'une odeur *suî generis*, d'une densité $= 0,591$ ; on l'obtient toujours en décomposant par la chaux un sel ammoniacal, le sulfate ou le chlorure, par exemple. A cet effet, il suffit de faire un mélange de parties égales de chlorure ammonique et de chaux, hydratés l'un et l'autre, réduits en poudre, et de l'introduire dans une cornue de grès, ou mieux encore de fonte de fer. En chauffant graduellement le mélange, on obtient un dégagement abondant de gaz ammoniac, en même temps qu'il se forme du chlorure calcique hydraté et fixe d'après la formule :



$$Cl^2 H^8 N^2 + Ca O = Cl^2 Ca + H^6 N^2 + H^2 O.$$

Nous devons faire remarquer que la décomposition du sel ammoniacal se fait d'autant plus uniformément et à une température d'autant plus basse que la chaux est plus hydratée. Comme dans les opérations de teinture où l'on fait usage de gaz ammoniac, il n'est point nécessaire qu'il soit anhydre, il vaut mieux préparer ce gaz en humectant convenablement le mélange d'où on l'extrait ; par ce moyen l'opération est plus facile, et les cornues de fonte sont moins exposées à se détériorer ; mais il faut alors, pour éviter des pertes, diriger le gaz au moyen d'un tube, dans un flacon, refroidi, à deux tubulures. La vapeur d'eau s'y condense en grande partie en retenant en dissolution du gaz ammoniac. Le gaz qui ne s'est point dissous dans l'eau, mais qui est seulement saturé de vapeur d'eau, est conduit, au moyen de tubes appropriés, dans les vases mêmes où il doit exercer son action. Quant à l'eau saturée de ce gaz, on peut s'en servir comme d'ammoniaque liquide, ou l'employer à humecter un nouveau mélange propre à la préparation du gaz ammoniac : de cette manière, rien n'est perdu.

§ 93. **Applications.** Il n'y a que peu de temps que le gaz ammoniac est utilisé dans les fabriques d'indiennes, et encore ne l'est-il pas généralement. On en fait usage pour saturer des couleurs ou des mordants acides, qui, imprimés sur tissus, ne

peuvent pas être neutralisés dans un liquide alcalin sans se détacher et se répandre sur les parties blanches que l'on veut ménager.

*Hydrate ammonique.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . . | $H^4 N + Aq$. |
| Équivalent. . . . . . . | 439,43 |

§ 94. Ce composé est connu dans le commerce sous les noms d'*ammoniaque liquide*, d'*esprit de sel ammoniac*, et enfin sous celui d'*alcali volatil fluor*. On peut le considérer comme une dissolution de gaz ammoniac dans l'eau, ou, avec Ampère, Davy et Berzélius, comme une combinaison d'eau et d'oxide ammonique. (Voy. notre *Intr.* à l'Et., p. 24-133.)

Un litre d'eau, à la température et à la pression ordinaires, peut dissoudre 430 litres de gaz, ou en poids environ $0^k$,333. En faisant varier la pression ou la température, on peut obtenir des dissolutions de concentrations très diverses. Il se dissout dans l'eau d'autant plus de gaz ammoniac que la pression sous laquelle on opère est plus forte et la température plus basse, et par conséquent, en été, la température de l'air ambiant étant plus élevée, l'ammoniaque liquide préparée en hiver perd une partie du gaz qu'elle tenait en dissolution.

La densité de l'ammoniaque diminue à mesure que l'eau est plus chargée de gaz ammoniac.

L'hydrate ammonique pur, évaporé sur une lame de platine, ne doit y laisser aucun résidu, à moins qu'au lieu d'eau distillée on n'ait employé de l'eau ordinaire pour le préparer; dans ce cas le résidu est en rapport avec la quantité de sels qui se trouvaient dans l'eau. Mais comme l'eau ordinaire, chargée de sels, en augmentant la densité du liquide, diminue la valeur de l'hydrate ammonique, dont le prix s'élève en raison inverse de sa densité, les fabricants de ce produit sont intéressés à faire usage d'eau pure; l'on doit donc rejeter, comme produit de

mauvaise fabrication, toute ammoniaque liquide qui laisse sur la lame de platine un résidu tant soit peu considérable.

On trouve presque toujours dans l'hydrate ammonique une petite quantité de goudron provenant du sel ammoniacal dont on a fait usage; c'est la présence de ce corps qui lui donne l'odeur empyreumatique qu'il exhale souvent.

S'il est facile de déceler la présence des matières étrangères dans l'ammoniaque liquide, il n'en est plus ainsi lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité de gaz ammoniac qu'il renferme sous un volume ou sous un poids donné. Deux procédés sont affectés à cette détermination. L'un, qui est le plus expéditif, mais non pas le plus exact, consiste à déterminer la densité de l'hydrate ammonique. Celle-ci connue, on peut, d'après H. Davy, connaître la quantité correspondante de gaz ammoniac qui s'y trouve, en consultant le tableau ci-après.

100 parties ammoniaque liquide contiennent :

| Pesanteur spécifique. | Gaz ammoniac. | Eau. |
|---|---|---|
| 0,8750 | 32.50 | 67.50 |
| 0.9054 | 25.37 | 74.63 |
| 0.9166 | 22,07 | 77.93 |
| 0,9255 | 19.54 | 80.46 |
| 0.9326 | 17.52 | 82,48 |
| 0.9385 | 15,88 | 84.12 |
| 0.9435 | 14,53 | 85.47 |
| 0.9513 | 12,40 | 87,60 |
| 0,9545 | 11.56 | 88,44 |
| 0,9573 | 10,82 | 89,48 |
| 0.9597 | 10,17 | 89,83 |
| 0.9619 | 9.60 | 90,40 |
| 0.9692 | 9,50 | 90,50 |

On voit, en examinant ce tableau, que la différence dans les quantités de gaz ammoniac n'est rendue sensible que par les secondes décimales de la colonne des pesanteurs spécifiques.

L'autre de ces procédés, le plus rationnel s'il n'est pas le

plus expéditif, consiste à saturer un volume ou un poids déterminé d'hydrate ammonique par une liqueur titrée d'acide sulfurique, pour former du sulfate ammonique. La quantité de cet acide étant évaluée, on connaît, par là même, quelle est celle de gaz ammoniac en dissolution, puisque 613gr.,64 d'acide sulfurique concentré exigent pour être saturés, 280 litres, ou bien, 214gr.,46 de gaz ammoniac à 0°, et 0m,76 de pression, ou enfin 847gr.,44 d'ammoniaque liquide saturée de gaz à la température et à la pression ordinaires. (Voyez *Alcalimétrie.*)

Dans quelques fabriques, on prépare l'ammoniaque liquide dont on a besoin, tantôt par le procédé que nous avons déjà indiqué en parlant de la préparation du gaz ammoniac : seulement alors, on dirige le gaz au fond de deux ou trois flacons tubulés remplis au tiers d'eau, afin de l'y dissoudre ; tantôt, lorsque les opérations auxquelles on destine l'ammoniaque le permettent, par la simple dissolution dans l'eau d'un poids déterminé de chlorure ou de sulfate ammonique, auquel on ajoute ensuite la quantité de chaux ou de potasse nécessaire pour déplacer l'ammoniaque.

Quand on emploie le chlorure ammonique pour cette préparation, à 669.6 de ce sel dissous dans l'eau, on ajoute 356 gr. de chaux caustique, préalablement hydratée. Pour cette même quantité de chaux, il faut 940,6 de sulfate ammonique, lorsqu'on est dans le cas de faire usage de ce dernier sel.

§ 95. **Applications.** Comme base salifiable puissante, l'ammoniaque s'emploie pour saturer des acides libres ou combinés, pour précipiter sur les tissus des oxides colorés (oxides de chrome par exemple). Douée d'un pouvoir dissolvant très prononcé sur les sels métalliques, elle sert à dissoudre l'oxide cuivrique ou les préparations de cuivre qui se trouvent accidentellement sur les tissus. Elle concourt à l'oxidation, et par suite à la formation de plusieurs matières colorantes (voyez *Orseille*, *Cochenille ammoniacale*) ; elle dissout en outre le cachou et l'indigo dans les cuves montées par l'urine ; car c'est à la faveur

de l'ammoniaque qui se développe dans cette circonstance que l'indigo se trouve maintenu en dissolution. Enfin, l'ammoniaque ayant une très grande tendance à former des sels doubles, peut directement ou indirectement provoquer la formation des sels de cette espèce, dont on n'a pas toujours suffisamment tenu compte. (Voyez *Mordants de fer*.)

*Sulfure ammonique.*

Formule. . . . . . . $(N^2 H^8) + S$ ou $\dot{N} H^4$
Équivalent. . . . 428.12

§ 96. Ce composé, désigné dans les ouvrages de chimie sous le nom d'*hydro-sulfate d'ammoniaque* et sous celui de *bihydro-sulfate d'ammoniaque*, est toujours un produit de laboratoire qu'on obtient en dirigeant au travers d'une dissolution d'hydrate ammonique un courant de sulfide hydrique, jusqu'à saturation parfaite, c'est-à-dire jusqu'à ce que le gaz passe au travers de la dissolution sans être absorbé.

§ 97. **Applications.** Ce composé n'a point été jusqu'ici utilisé dans la fabrication de l'indienne; et si nous en avons indiqué la préparation, c'est qu'il est souvent employé comme réactif, et que nous le verrons susceptible de quelques applications intéressantes.

*Chlorure ammonique.*

Formule. . . . . $Cl^2 + (H^8 N^2)$ ou bien $Cl^2 H^2 + H^6 N^2$
Équivalent. . . . 669,6

§ 98. Dans les traités de chimie, ce sel est désigné sous les noms d'hydro-chlorate d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque. Dans le commerce et les fabriques de toiles peintes, il est connu sous celui de *sel ammoniac*. Des noms spécifiques lui sont quelquefois ajoutés; on dit, par exemple, sel ammoniac en pain gris; ce qui veut dire que le sel ammoniac a été sublimé, et qu'il est coloré par une certaine quantité de goudron.

On vend aussi, mais plus rarement, du sel *ammoniac cristallisé* : celui-ci n'a point été sublimé ; il est tel qu'on l'obtient des différentes opérations auxquelles on soumet le carbonate ammonique impur, résultant de la distillation des matières animales ; il se trouve, par conséquent, toujours imprégné de goudron et d'eau de cristallisation. Complétement soluble dans l'eau et dans l'alcool, le chlorure ammonique pur, chauffé sur une lame de platine, ne doit y laisser aucun résidu. Sublimé, il est anhydre ; mais cristallisant sous l'influence de l'eau, il contient de cette dernière certaines proportions qu'on évalue aisément en desséchant un poids déterminé de ce sel, chauffé à 120 degrés.

§ 99. **Applications.** Depuis bien longtemps le sel ammoniac est employé dans les ateliers de teinture : mélangé avec l'acide nitrique, il sert à la préparation de plusieurs compositions d'étain, et, dans cette circonstance, il joue deux rôles : comme chlorure, en présence de l'acide nitrique, il contribue à la mise en liberté d'une certaine quantité de chlore, et, comme sel ammoniac, il détermine, par sa tendance à former des sels doubles, la production d'un chloro-stannite, ou chloro-stannate ammonique. Il entre dans la composition de plusieurs mordants et de plusieurs couleurs d'applications, notamment dans celles où se trouvent des préparations cuivriques. On s'en sert pour le bousage des tissus imprimés d'aluminate potassique ; il contribue à maintenir en dissolution divers oxides et sels, toujours en raison de sa tendance à former des sels doubles. Enfin c'est au moyen du chlorure ammonique qu'on prépare directement ou indirectement les composés ammoniacaux dont on a besoin.

*Sulfate ammonique.*

Formule. . . . . $\dddot{S}(H^8N^2)O + H^2O$

Équivalent. . . . 940,6

§ 100. Ce sel se trouve dans le commerce, sous le nom de sul-

fate d'ammoniaque : il s'obtient en décomposant le carbonate ammonique provenant de la distillation des matières animales par le sulfate ferreux ou par le sulfate calcique. Soluble dans deux fois son poids d'eau froide et dans son propre poids d'eau bouillante, ce sel fond à la température de 150° sans s'altérer; mais, à une température plus élevée, il se décompose en abandonnant de l'ammoniaque, de l'azote et un sublimé de sulfite ammonique, sans laisser de résidu.

§ 101. **Applications.** Ce sel pourrait remplacer le chlorure ammonique dans un grand nombre de circonstances, pour la préparation des composés ammoniacaux, par exemple, dans le bousage des mordants à l'aluminate, et enfin dans tous les cas où il ne s'agit que d'utiliser l'ammoniaque mise en liberté. Cependant, jusqu'à ce jour, il n'a guère été employé que dans les fabriques de sels ammoniacaux, pour la préparation de l'ammoniaque liquide en particulier, ainsi que dans les fabriques d'alun, quand il est d'un prix qui, comparé à celui du sulfate potassique, permet de le substituer à ce dernier.

*Carbonate ammonique.*

Formule . . . . . . . . $\ddot{C}(H^8 N^2)O$
Équivalent. . . . . . . . 603,39

§ 102. Dans le commerce, il est aussi connu sous les noms d'alcali volatil concret, en raison de son état et de l'odeur ammoniacale qu'il exhale, et de sous-carbonate d'ammoniaque. Comme on l'obtient par la calcination d'un mélange de sel ammoniac et de craie, sa composition n'est point constante : on a remarqué qu'il contient d'autant moins d'ammoniaque qu'il s'est formé à une température plus élevée. Quand il est dissous dans l'eau, s'il ne renferme ni sulfate ni chlorure ammonique, sa solution, saturée par l'acide nitrique pur, portée à l'ébullition, ne doit précipiter ni par les sels barytiques ni par le nitrate argentique. Chauffé sur une lame de platine, il ne doit laisser aucun résidu, s'il est exempt de craie et de matières salines fixes.

§ 103. **Applications.** Le carbonate ammonique est peu en usage dans les ateliers de teinture, où cependant on l'emploie pour saturer l'excès d'acide qui peut se trouver quelquefois dans les garances. La propriété dont il jouit de dissoudre un grand nombre d'oxides permettrait de le substituer, dans beaucoup de circonstances, au sel ammoniac. Si, comme nous le pensons, l'emploi en devient un jour plus général, il sera facile de le préparer en grand dans les ateliers mêmes, en décomposant un mélange de carbonate ou de bi-carbonate sodique par le sulfate, ou le chlorure ammonique. Les quantités proportionnelles de sulfate et de chlorure sodique qui prennent alors naissance, seraient sans influence fâcheuse pour le résultat des opérations dans lesquelles on pourrait faire usage de carbonate ammonique.

*Nitrate ammonique.*

Formule . . . . . . . . $\dddot{N}(N^2 H^8)O$
Équivalent . . . . . . 1003,99

§ 104. Ce sel est toujours un produit de laboratoire : on l'obtient en saturant l'acide nitrique par de l'hydrate ammonique, et en faisant évaporer la liqueur jusqu'à cristallisation. Agent oxidant très énergique, il est susceptible de recevoir, dans plusieurs circonstances, d'utiles applications en toiles peintes. (Voyez *Analyse des échantillons.*)

# CHAPITRE XI.

## POTASSIUM ET SES COMPOSÉS.

### CARBONATE ET HYDRATE POTASSIQUE.

*Carbonate potassique.*

Formule. . . . . . . . . $\ddot{C}K$
Équivalent. . . . . . . 866,35

§ 105. Il ne se trouve guère que dans les laboratoires ou dans les pharmacies, où on le vend sous le nom de sel de tartre. Celui

qu'on rencontre dans le commerce est livré sous le nom générique de potasse, qu'on distingue en potasse *Perlasse*, *de Russie*, *d'Amérique*, *de Trèves*, *de Dantzig* et *des Vosges*.

Ces potasses, qui s'obtiennent toutes par la lixiviation des cendres de bois, l'évaporation de la lessive et la calcination du salin provenant de cette opération, ne sont point du carbonate potassique pur; car, outre ce dernier sel, elles renferment toujours des sulfates et des chlorures. On démontre la présence de ceux-ci en saturant 2 ou 3 grammes de potasse par l'acide nitrique pur, mis en léger excès, et en ajoutant successivement à des portions de la liqueur : 1° du chlorure barytique qui y détermine un précipité blanc, insoluble dans l'acide nitrique; 2° du nitrate argentique qui y produit un précipité caillebotteux de chlorure argentique insoluble dans l'acide nitrique, et soluble dans l'ammoniaque. Enfin on trouve dans les potasses du commerce des silicates qui restent pour résidu de la lixiviation des potasses par l'eau, et souvent aussi des oxides de fer et de manganèse, à la présence desquels il faut attribuer la coloration de certaines potasses. Tous ces corps s'y rencontrent en proportions variables, parce que, d'une part, les diverses espèces de bois dont on se sert pour la fabrication de ces potasses ne fournissent pas des cendres identiques, et que, d'une autre, les mêmes espèces de bois cultivées dans des terrains différents produisent des cendres dans lesquelles la nature et la proportion des matières salines ne sont pas toujours les mêmes.

D'après M. Berthier, 100 parties de cendres provenant des bois ci-après, contiennent :

| | Chêne. | Tilleul. | Bouleau. | Sapin. | Pin. |
|---|---|---|---|---|---|
| Potasse avec plus ou moins de soude | 64,1 | 60,64 | 79,5 | 65,4 | 47,00 |
| Acide carbonique | 24,0 | 27,42 | 17,0 | 30,2 | 20,75 |
| — sulfurique | 8,1 | 7,53 | 2,3 | 3,1 | 12,00 |
| — hydrochlorique | 0,1 | 1,80 | 0,2 | 0,3 | 6,60 |
| — silicique | 0,2 | 1,61 | 1,0 | 1,0 | 1,33 |

Le tableau suivant de Vauquelin, qui a fait un travail étendu sur les différentes espèces de potasse du commerce (1), fait connaître la nature et la proportion des matières salines qu'elles contiennent.

| NOMS DES POTASSES. | Potasse réelle. | Sulfate de potasse | Muriate de potasse | Résidu insoluble. | Acide carbonique et eau. | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Potasse de Russie 1152. | 772 | 65 | 5 | 56 | 254 | 1152 |
| — d'Amérique — | 857 | 154 | 20 | 2 | 119 | 1152 |
| — perlasse — | 754 | 80 | 4 | 6 | 308 | 1152 |
| — de Trèves — | 72 | 165 | 44 | 24 | 199 | 1152 |
| — de Danzig — | 603 | 152 | 14 | 79 | 304 | 1152 |
| — des Vosges — | 444 | 148 | 510 | 34 | 304 | 1152 |

On doit faire remarquer qu'à l'époque où Vauquelin faisait son travail, on n'était point encore fixé sur la composition de l'oxide potassique, et que la pierre à cautère, combinaison d'eau et d'oxide potassique qui est un véritable hydrate, était envisagée comme un oxide pur ; il est donc indispensable de retrancher de chacun des nombres indiquant la quantité de potasse pure, celle de l'eau dont il n'a pas tenu compte. On sait que 100 parties d'hydrate potassique sont formées de 83.99 d'oxide potassique, et de 10,01 d'eau.

Par conséquent, pour savoir combien il y a de potasse réelle dans un poids donné, P étant la quantité de potasse trouvée par Vauquelin, on opère comme suit :

$$\frac{P \times 83,99}{100} = \text{la quantité de potasse privée d'eau qu'il renferme}$$

D'après le tableau qui précède, 1152 de potasse de Russie

(1) *Annales de chimie*, t. XL, p. 273.

contiendraient 777 de potasse réelle; mais en retranchant de ce chiffre la quantité d'eau, on trouve

$$\frac{777 \times 83,99}{100} = 652,6.$$

§ 106. Les potasses étant toujours employées en dissolution, et en vertu de l'oxide potassique qu'elles renferment, nous invitons le fabricant à leur faire subir le procédé peu dispendieux de purification qui consiste à délayer la potasse dans une très faible portion d'eau. Le carbonate tombe en déliquescence, et par une exposition à l'air et une décantation, peut être séparé de la majeure partie des sulfates et des chlorures. On lave le résidu avec un peu d'eau, et cette eau sert à traiter une nouvelle quantité de potasse. Par ce moyen si simple, on obtient des dissolutions de carbonate potassique qui ne renferment que de très petites quantités de sulfate et de chlorure; il ne reste plus alors qu'à mettre ces dissolutions dans un vase de fonte où elles se conservent, et à déterminer combien, sous un certain volume, il se trouve de potasse réelle. Cette dernière quantité étant connue dans toutes les circonstances où s'emploie la potasse, on pourra toujours, à l'aide d'un calcul très simple, substituer le volume au poids. Voyez au chapitre suivant *les essais alcalimétriques des soudes et des potasses*.

Dans certaines fabrications, dans celles du salpêtre et de l'alun par exemple, la valeur des potasses s'établit d'après la quantité de potasse réelle qui s'y trouve à l'état de chlorure, de sulfate ou de carbonate, parce qu'en définitive la potasse de tous ces sels est complétement utilisée. Dans l'art qui nous occupe, une potasse du commerce n'a de valeur qu'en raison de la potasse carbonatée ou hydratée qu'elle renferme, d'où il résulte que la valeur d'une potasse se déduit de son titre alcalimétrique, c'est-à-dire de la quantité d'acide qu'un poids donné de cette base est susceptible de saturer. Cette évaluation, toute simple qu'elle paraît d'abord, se complique par la pré-

sence d'une certaine quantité de soude que les fabricants de potasse ajoutent quelquefois à celle-ci pour en augmenter le degré alcalimétrique. 3,90 de soude, saturant autant d'acide que 5,89 d'oxide potassique, on voit qu'il ne faut ajouter que peu de soude à la potasse pour changer la valeur de celle-ci.

Quand la potasse contient de la soude, on le reconnaît au moyen de l'antimoniate potassique qui précipite cette dernière ; alors, pour ne pas être trompé dans la détermination du titre de la potasse, il faut, pour l'essayer, prendre de cette base un poids égal à celui que l'on prendrait s'il s'agissait d'essayer une soude.

§ 107. **Applications.** Le carbonate potassique sert principalement à la préparation de la potasse caustique, ainsi qu'à la formation directe des sels potassiques, tels que le citrate, l'arséniate, le tartrate et l'oxalate, etc

Sa dissolution étendue est employée pour dissoudre la couleur du carthame et de quelques autres matières colorantes.

*Hydrate potassique.*

Formule. . . . . . . . $\dot{K} + H^2 O$

Équivalent. . . . . . . 702,42

§ 108. Ce composé solide est connu dans les pharmacies sous la dénomination de pierre à cautère, et dans les laboratoires sous celles de potasse caustique et de potasse à la chaux. Quand on l'a dissoute par l'alcool pour la purifier des sels insolubles dans ce véhicule, elle reçoit le nom de *potasse à l'alcool*, et ne sert que pour des expériences de laboratoire. Celle dont on fait usage dans les ateliers d'impression est toujours liquide, et s'y prépare de la manière suivante : on prend une chaudière en fonte de fer ou de tôle, qu'on chauffe directement sur un fourneau, ou dans laquelle on fait arriver un courant de vapeur pour en élever la température. Dans ce dernier cas, on peut remplacer la chaudière de fonte par un baquet de bois, mais celui-ci ne tarde pas à être fortement attaqué. On verse dans

cette chaudière une certaine quantité de carbonate potassique purifié, comme nous l'avons dit page 111. Sur une partie de carbonate sec, on ajoute sept à huit parties d'eau, et l'on porte le tout à l'ébullition ; alors on verse peu à peu et par petites portions dans la dissolution bouillante, d'une à une partie et demie de chaux vive préalablement éteinte et délayée dans l'eau nécessaire pour en faire une bouillie claire. Le mélange de celle-ci au carbonate potassique doit se faire de telle sorte que l'ébullition ne soit point interrompue. Moyennant cette précaution, le carbonate calcique qui se forme est grenu, lourd, et tombe facilement au fond du vase. Quand on a ajouté environ les 2/3 de la chaux, on prend une portion du liquide qu'on passe au travers d'un filtre de papier joseph, et qu'on verse ensuite dans quelques grammes d'acide nitrique ou de chloride hydrique. S'il se produit une effervescence, on continue de chauffer et d'ajouter de la chaux jusqu'à ce que tout l'acide carbonique du carbonate potassique ait abandonné l'oxide potassique pour se fixer sur la chaux. Cette décomposition achevée, on met le vase à l'abri du contact de l'air, et on laisse déposer la liqueur, qu'on décante, lorsqu'elle est devenue claire, dans des vases appropriés. Le dépôt est lavé avec deux ou trois fois le volume de l'eau primitivement employée. Quand les eaux de lavage sont assez fortes, elles sont utilisées seules ou mélangées avec la première liqueur ; dans le cas contraire, on les soumet à une évaporation pour les concentrer ; mais mieux vaut, surtout quand il s'agit des dernières eaux de lavage, les faire servir à une nouvelle opération.

Pour la préparation de l'hydrate potassique (potasse caustique), on ne doit point perdre de vue :

1° Que la double décomposition du carbonate potassique par l'hydrate calcique ne s'effectue convenablement qu'autant que ce dernier hydrate est lui-même bien formé ;

2° Que la chaux ne s'empare de l'acide carbonique que sous l'influence d'une grande quantité d'eau, et qu'en conséquence

la double décomposition est d'autant plus rapide qu'il y a plus d'eau en présence. Ce qui le prouve d'une manière évidente, c'est que le carbonate calcique est décomposé avec formation de carbonate potassique par l'hydrate de la même base quand on le met, à l'état de craie en contact avec une solution concentrée d'hydrate potassique.

En tenant compte de ces observations, le fabricant qui n'aura pas besoin d'une lessive très forte pourra, par l'addition d'une convenable quantité d'eau, favoriser beaucoup la double décomposition qui doit s'opérer entre le carbonate potassique et l'hydrate calcique, tout en réduisant considérablement la proportion de ce dernier composé. Nous voyons, en effet, qu'en supposant purs le carbonate potassique et la chaux employés, et qu'en faisant abstraction des causes que nous avons signalées comme pouvant influencer la double décomposition, cette dernière s'effectuerait entre 864 de carbonate potassique et 350 d'oxide calcique, tandis que dans la pratique il faut une quantité de chaux jusqu'à trois fois plus considérable que celle qui est chimiquement nécessaire.

Nous ne donnons point ici les tables des densités des dissolutions de potasse caustique correspondantes à la potasse libre qui s'y trouve, attendu que les sels étrangers (sulfates et chlorures potassiques et sodiques) qui accompagnent cette dernière se rencontrent dans ces dissolutions en proportions qui varient avec la qualité des potasses dont on s'est servi pour les préparer, et que si le carbonate potassique n'a pas été convenablement purifié, les corps étrangers sont comptés à l'aréomètre comme potasse libre, et ne pouvant remplacer celle-ci, exposent le fabricant à de fâcheux mécomptes. Mais on peut toujours, quand une opération est terminée, prendre 55 c. c. de la liqueur, l'étendre d'eau, si elle est très concentrée, de manière à en former un demi-litre, puis procéder à l'essai alcalimétrique, afin de connaître combien elle renferme de potasse réelle. (Voy. p. 140-143.)

§ 109. **Applications.** Certains fabricants se servent encore aujourd'hui de l'hydrate potassique pour enlevage sur fond bleu de Prusse, pour la préparation de l'aluminate potassique; pour celle du stannate de même base, et pour dissoudre le rocou. Toutefois le prix élevé qu'ont atteint les potasses du commerce, par suite de la consommation qu'en font les cristalleries et les fabriques d'alun, a eu pour conséquence d'en réduire considérablement l'emploi dans les ateliers d'impression. Par économie, on y substitue dans tous les cas possibles la soude caustique. Dans le lessivage des toiles, par exemple, la soude a complétement remplacé la potasse, dont on faisait autrefois une si grande consommation. Il n'y a plus guère que la fabrication des savons mous et verts, etc., qui réclame impérieusement cette base; et encore des mélanges de corps gras, saponifiés par la soude, peuvent-ils conduire à peu près aux mêmes résultats. Comme tous les autres hydrates alcalins, l'hydrate potassique peut servir, moyennant l'influence simultanée de certains corps avides d'oxigène, à déterminer la désoxidation et la dissolution de l'indigo bleu. (Voyez *Bleu d'application solide.*)

# CHAPITRE XII.

## SODIUM ET SES COMPOSÉS.

CARBONATE, BI-CARBONATE, HYDRATE, BORATE ET CHLORURE SODIQUE.

### *Carbonate sodique.*

| | | Équivalent. |
|---|---|---|
| Formule du carbonate anhydre. | $\ddot{C}$ Na | 667,34 |
| — du carbonate hydraté. | $\ddot{C}$ Na + 5 $H^2$ O | 1229,73 |
| | $\ddot{C}$ Na + 10 $H^2$ O | 1792,13 |

§ 110. Sous les noms de soudes *brutes*, *naturelles* ou *artificielles*, on vend dans le commerce le carbonate mélangé de beaucoup de substances étrangères.

Les soudes naturelles s'obtiennent de la même manière que les *potasses du commerce*, avec cette différence cependant qu'on

les retire des cendres de diverses plantes qui croissent sur les bords de la mer, telles que : le *barille* ou *salsola*, le *salicorna annua*, les *fucus*, les *algues*, les *varechs*, etc., et qui, d'après MM. Gay-Lussac et Vauquelin, renferment de l'oxalate sodique.

Quant aux soudes brutes artificielles elles proviennent toutes de la décomposition du sulfate sodique par la craie et le charbon. (Voyez à ce sujet les divers Traités de chimie, et notamment celui qu'a publié M. Dumas, t. II, p. 469.)

Les soudes naturelles et artificielles renferment trop de matières étrangères pour qu'on puisse les employer dans les fabriques d'indiennes au degré d'impureté où elles se trouvent : aussi n'est-ce plus que dans les savonneries que l'on continue encore à les faire servir à la saponification des corps gras. On vend maintenant plus particulièrement dans le commerce : 1° les cristaux de soude, ou du carbonate sensiblement pur, mais renfermant une quantité d'eau de cristallisation qui s'élève à 62,76 p. 0/0, ou 10 éq. d'eau pour 1 éq. de carbonate ; 2° des *sels de soude*, ou du carbonate anhydre accompagné d'une proportion plus ou moins grande de sulfate, de chlorure, de sulfite, de sulfure sodique, et quelquefois même d'une certaine quantité d'hyposulfite.

On décèle la présence du sulfate et du chlorure sodique dans les soudes du commerce en suivant la marche que nous avons indiquée p. 109. La présence du sulfite y est rendue manifeste par plusieurs procédés. Quand il y existe en quantité notable, il suffit de dissoudre le sel dans un peu d'eau, et d'y verser quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, qui déplacent l'acide sulfureux du sulfite et le font reconnaître à l'odeur qu'il exhale. Quand, au contraire, il y a peu de sulfite, on commence par déplacer l'acide sulfureux au moyen de l'acide sulfurique employé en léger excès. A cet effet on dissout une certaine quantité de soude dans l'eau, et après avoir saturé d'acide sulfurique cette dissolution, on met l'acide sulfureux en évi-

dence, soit par les moyens que nous avons indiqués p. 11, soit en versant dans la liqueur quelques gouttes de sulfate manganique coloré en rouge, et dont la couleur se trouve à l'instant détruite. On reconnaît les sulfures qui accompagnent la soude au moyen d'un papier imprégné d'un sel de plomb (carbonate ou acétate), qui se colore en brun noirâtre en présence des sulfures. Le *sulfo-sulfate* est celui des hypo-sulfites qui se rencontre dans la soude. Quelques chimistes ont pensé qu'il suffisait, pour l'y découvrir, de saturer d'acide sulfurique une solution de sel de soude et de s'assurer si, pendant cette saturation, la liqueur devient louche ou laiteuse et dépose du soufre; si, en un mot, il se produit alors le genre de phénomènes que l'on réalise si facilement en traitant un hypo-sulfite par un acide. Mais une soude contenant un mélange de sulfite et de sulfure produit aussi bien ces phénomènes; car du moment où l'acide sulfurique vient à déplacer l'acide sulfureux et le sulfide hydrique, ces deux corps se détruisent mutuellement pour former de l'acide sulfo-sulfurique, ainsi qu'un dépôt de soufre. Le meilleur moyen, selon nous, consiste à saturer presque complétement la soude d'acide acétique, et à verser ensuite dans la liqueur une solution d'acétate plombique, qui y détermine un précipité blanc, lequel peut être formé par un mélange de sulfate et de sulfo-sulfate plombique, ou par l'un ou l'autre de ces sels isolés. On lave légèrement ce précipité; on le recueille sur un filtre pour le faire sécher, puis on le chauffe dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités. S'il devient noir, on a la preuve qu'il contient du sulfo-sulfate, puisque $\ddot{S}\,Pb\,O$ se décompose par la chaleur en gaz sulfureux et en sulfure plombique.

§ 111. **Applications.** Le carbonate sodique sert à former directement ou indirectement tous les sels sodiques dont on peut avoir besoin.

Il sert aussi à la préparation de la soude caustique; mais on l'emploie surtout dans le blanchiment, où, d'après les procédés ac-

tuellement en usage, il a complétement remplacé la soude caustique. Par le moyen de ce sel, on opère la saturation et la décomposition de plusieurs sels libres ou imprimés sur tissus de coton et de lin. C'est ainsi qu'on le fait servir quelquefois à la précipitation des oxides ferriques et chromiques qui se trouvent à l'état salin sur ces tissus, ainsi qu'à la neutralisation de l'alun qui entre dans la composition de certains mordants, etc. Nous le verrons figurer aussi dans quelques procédés appliqués à la fixation de l'indigo imprimé.

*Bi-carbonate sodique.*

Formule. . . . . . $= \ddot{C}^2 \dot{N}a$

Équivalent. . . . . $=$ 945,77

§ 112. Ce sel, assez répandu dans le commerce, est spécialement destiné à la pharmacie ; il est d'un prix tel, que les fabricants de toiles peintes sont peu tentés d'en acheter. Ils préparent donc chez eux celui qui leur est nécessaire, mais par un procédé dispendieux et irrationnel, comme nous le verrons tout-à-l'heure, tandis qu'aucun produit ne peut s'obtenir plus facilement. Il suffit, en effet, d'étaler tout simplement des cristaux de soude concassés sur des claies d'osier ou sur un tissu de crin tendu par des cadres de bois qu'on dispose en rayons, soit dans une chambre, soit dans des caisses où l'on fait arriver de l'acide carbonique. Ces cristaux, bientôt attaqués par cet acide, se séparent en deux parties : l'une, liquide, qui s'écoule dans un réservoir, moyennant une légère inclinaison donnée aux rayons ; l'autre, solide, qui est du bicarbonate sensiblement pur. Dans les fabriques d'indiennes, pour l'obtenir, on fait dissoudre du carbonate sodique dans l'eau, et dans cette dissolution on verse peu à peu de l'acide sulfurique préalablement étendu de ce liquide, afin de ne pas développer de chaleur, ce qui déterminerait l'expulsion de l'acide carbonique. En faisant réagir 1 équivalent d'acide sulfurique sur 2 équivalents de carbonate sodique, on forme du

sulfate et du bi-carbonate sodique, d'après l'équation ci-après :



C'est, comme on le voit, payer trop cher l'acide carbonique que l'on fait concourir à la formation du bi-carbonate sodique. (Voyez *Bleu faïencé* et *Bousage*.)

§ 113. **Applications.** Le bi-carbonate sodique s'emploie toujours avec succès dans toutes les circonstances où il s'agit de neutraliser des acides libres ou imparfaitement saturés par des bases quelconques. C'est pour cette raison qu'on s'en sert dans l'opération du bousage, ainsi que dans l'impression du bleu et du vert solide, employés comme couleurs d'enluminage dans les garancés.

*Hydrate sodique.*

Formule. . . . . . = $H^2O + \dot{Na}$
Équivalent. . . . . = 503,38

§ 114. Ce composé est connu sous le nom de soude à la chaux et sous celui de soude caustique. De même que l'hydrate potassique, il est généralement produit dans les établissements de toiles peintes, à moins que ceux-ci ne soient à proximité d'une fabrique de produits chimiques. On le prépare au moyen du carbonate sodique, qu'on décompose par l'hydrate calcique, et en observant exactement les mêmes précautions que pour la préparation de l'hydrate potassique. (Voy. p. 113.)

§ 115. **Applications.** On se sert de l'hydrate sodique dans la fabrication des savons et dans celle de l'aluminate sodique. Avant l'introduction du procédé américain pour le blanchiment, la soude caustique était exclusivement employée pour ce genre d'opération ; maintenant elle est remplacée par le sel et les cristaux de soude. On se sert aussi de l'hydrate sodique pour monter des cuves d'indigo, et pour dissoudre des sulfures métalliques colorés et des matières colorantes, telles que le santal, le rocou, etc.

*Borate sodique.*

| | Anhydre. | Hydraté |
|---|---|---|
| Formule. . . | $\dddot{Bo}\,\dot{Na}$ | $\dddot{Bo}\,\dot{Na} + 10\,\dot{H}$ |
| Équivalent. . | 827,11 | 2388,10 |

§ 116. Dans le commerce, ce sel est plus généralement connu sous le nom de *borax*. On y trouve le *borax prismatique*, qui contient 10 équivalents d'eau pour 1 équivalent de borate sodique, et le *borax octaédrique*, qui contient la moitié moins d'eau. Le premier conserve sa forme; l'autre, exposé au contact de l'air, ne tarde pas à se déliter. Le borax prismatique, chauffé, fond dans son eau de cristallisation, se boursoufle ensuite, et finit par se vitrifier au rouge; il a une saveur légèrement alcaline, verdit le sirop de violette, et ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides.

§ 117. **Applications.** Le borax est peu employé en teinture; anciennement il entrait dans la composition de quelques couleurs; mais, maintenant, ce n'est guère que comme alcali faible qu'on l'utilise. Quelques fabricants le substituent à la soude et à la potasse pour dissoudre le cachou, et l'introduisent aussi dans la composition de quelques couleurs d'application, en raison de la faculté qu'il possède de neutraliser les acides qui s'y trouvent, sans que l'acide borique, mis alors en liberté, nuise à l'étoffe.

*Chlorure sodique.*

§ 118. Il n'est que très rarement employé, et seulement comme agent chlorurant, ou comme corps propre à attirer l'humidité de l'air.

APPENDICE AUX DEUX CHAPITRES PRÉCÉDENTS.

*Alcalimétrie, ou exposé des méthodes propres à déterminer les quantités de potasse et de soude qui se trouvent libres, ou à l'état d'hydrates et de carbonates, dans les potasses et les soudes du commerce.*

§ 119. Du moment que les chimistes eurent reconnu que tous les corps simples ou composés qui concourent à la formation

d'une combinaison quelconque s'unissent dans des proportions déterminées, ils durent faire servir cette loi à la détermination et au dosage des différents corps. Dans la formation de tout composé binaire A + B, il suffit, en effet, de pouvoir évaluer la quantité de A pour connaître la quantité de B, et réciproquement. A une époque où la loi des proportions définies n'était pas encore admise généralement par les chimistes, Home avait déjà cherché à déterminer la proportion d'alcali qui se trouve dans les potasses du commerce, en évaluant les quantités d'acide nécessaires pour la saturation de ces potasses. Plus tard, Vauquelin, en appliquant le principe des combinaisons définies, détermina la valeur vénale de plusieurs potasses du commerce. Pesant exactement une quantité quelconque de potasse à l'alcool (hydrate potassique pur), qu'il saturait d'acide nitrique convenablement étendu, il déterminait avec la plus grande exactitude la quantité de ce dernier acide nécessaire pour arriver à une saturation parfaite. Il connaissait ainsi le rapport pondérable existant entre la potasse et l'acide nitrique employés à se saturer réciproquement, et ce dernier lui servait ensuite d'étalon. Par exemple, en supposant que Vauquelin eût constaté par expérience que 1 gramme de potasse pure exigeait 10 grammes d'acide nitrique, il ne lui restait plus qu'à employer son acide nitrique étalon à la saturation d'une potasse quelconque, pour connaître la quantité de potasse réelle qu'elle renfermait, le poids de celle-ci formant le dixième de celui de l'acide employé. Tel est le procédé que Vauquelin fit connaître, et qui est inséré dans les *Annales de chimie*, t. XL, p. 275. Descroisilles, dont le nom est si cher aux arts, ne tarda pas à substituer à ce procédé celui dont on fait usage encore aujourd'hui pour l'essai des potasses et des soudes, mais avec d'importantes modifications dues à M. Gay-Lussac. Au lieu de l'acide nitrique, dont on ne peut connaître la force que par une expérience indirecte et en le saturant de potasse pure, Descroisilles employa l'acide sulfurique concentré, qui, par une

ébullition convenable, est toujours amené à un point de concentration fixe; il l'étendit d'eau de manière que 1 litre d'acide étendu renfermât 100 grammes d'acide concentré à 1,84, et fit de cet acide ainsi affaibli l'acide-étalon de Vauquelin; toutefois, au lieu de déterminer par des pesées, comme l'a fait Vauquelin, la quantité de cette liqueur alcalimétrique nécessaire pour saturer un poids donné de potasse, Descroisilles eut l'heureuse idée de faire des évaluations en volume, et d'imaginer un tube gradué qu'on appelle *alcalimètre*. A l'aide de cet instrument on établit combien de centièmes de leur poids les potasses et les soudes du commerce exigent d'acide sulfurique pour leur saturation, et c'est ce qui constitue les *degrés alcalimétriques*.

§ 120. Les procédés de dosage des potasses et des soudes publiés par Vauquelin et Descroizilles reposent, les uns et les autres : 1° sur la propriété que possède un poids ou un volume déterminé d'acide de saturer un poids également déterminé de base; 2° sur celle qu'ont les oxides potassique et sodique, combinés avec l'eau ou avec des proportions diverses d'acide carbonique, de saturer les acides comme s'ils étaient libres; 3° sur ce qu'on ne peut ajouter une goutte d'acide à une dissolution contenant des sulfates, des chlorures et des nitrates potassique et sodique, sans lui donner sur-le-champ la propriété de rougir le papier de tournesol.

§ 121. En 1828, M. Gay-Lussac publia un mémoire sur l'essai des potasses et des soudes du commerce, dans lequel, en adoptant les principes de Descroizilles, et en conservant la même liqueur alcalimétrique, il a donné les moyens de déterminer, non plus, comme l'avait fait ce dernier chimiste, la valeur relative et vénale des potasses et des soudes, exprimée en degrés alcalimétriques, mais la quantité pondérable et utile d'alcali qui se trouve dans une quantité donnée de potasse et de soude.

Nous croyons devoir rapporter ici les propres paroles de M. Gay-Lussac :

« A l'exemple de Descroizilles, nous prendrons pour unité » d'acide 5 grammes d'acide sulfurique concentré, mêlés avec » l'eau de manière qu'ils occupent 100 demi-centimètres cubes, » ou un vingtième de litre. Mais au lieu de prendre comme lui » 5 grammes de potasse, nous en prendrons seulement 4$^{gr}$,807, » parce que c'est la quantité qui saturerait exactement les » 5 grammes d'acide sulfurique concentré, si la potasse était » absolument pure. D'après cela, une potasse quelconque, es- » sayée sous le poids de 4$^{gr}$,807, renfermera au quintal métrique » autant de kilogrammes de potasse pure qu'elle saturera de » centièmes d'acide, et ce nombre de kilogrammes exprimera » son titre pondéral.

» L'essai des potasses paraît donc très facile, et il ne s'agit » pour l'exécuter que d'employer des instruments commodes » et de bons procédés. Il se compose : 1° de la préparation de » l'acide sulfurique d'épreuve ou normal, et de sa mesure ; 2° de » la préparation de l'échantillon de potasse dont on veut con- » naître le titre ; 3° de celle d'un réactif coloré pour reconnaître » le terme de la saturation de l'alcali par l'acide ; et 4° du pro- » cédé même de saturation. »

### *Préparation de la liqueur normale.*

On se procure l'acide sulfurique le plus concentré possible, c'est-à-dire d'une densité de 1,8472 (1) ; on en pèse 100 grammes ou l'on en mesure un volume correspondant à ce poids. Le petit ballon gradué A, renfermant exactement 100 grammes d'acide sulfurique au trait *a b*, on n'a qu'à l'emplir au moyen de l'entonnoir B, jusqu'à ce point, en ajoutant ou retranchant de l'acide, suivant qu'il y en a trop ou trop peu dans le ballon, à l'aide de la petite pipette effilée *c*. Après avoir obtenu ce

(1) Pour obtenir cet acide, on maintient à l'ébullition, pendant quelques heures, de l'acide sulfurique du commerce, qu'on laisse refroidir à l'abri du contact de l'air.

poids de 100 grammes d'acide, on verse peu à peu celui-ci dans le vase gradué E de 1 litre de capacité au trait *c d*, rempli à moitié d'eau, en ayant soin d'agiter fortement le liquide, afin de prévenir une élévation trop brusque de température qui déterminerait la rupture du vase. On rince à deux ou trois reprises avec un peu d'eau le vase où l'on a pesé ou mesuré l'acide sulfurique, et l'on réunit les eaux de lavage à la liqueur primitive qu'on laisse refroidir et dans laquelle on verse alors de l'eau jusqu'au trait *c d;* on l'agite ensuite pour la rendre parfaitement homogène, et l'on a la liqueur normale.

Si l'on n'avait pas de litre gradué à sa disposition, on préparerait cette liqueur en pesant 100 grammes d'acide sulfurique et en les mélangeant peu à peu avec 962$^{gr}$,09 d'eau distillée.

*Préparation de l'échantillon de potasse dont on veut faire l'essai.*

§ 122. Ainsi que nous l'avons vu, il faut 4$^{gr}$,807 de potasse et par conséquent 3$^{gr}$,185 de soude pures pour saturer 5 grammes d'acide sulfurique, qui est l'unité employée par M. Gay-Lussac; mais en opérant sur ces quantités de potasse et de soude, on pourrait rencontrer des inconvénients qu'il importe d'éviter. En supposant, par exemple, qu'on fût au dépourvu de balances de précision, il y aurait à craindre dans les pesées une erreur qui exercerait d'autant plus d'influence sur le résultat de l'essai qu'elle serait multipliée par un facteur plus élevé. En second lieu, les potasses et les soudes du commerce ne sont jamais tellement homogènes qu'il soit possible de conclure de l'essai d'un échantillon de 5 grammes à la composition de toute une masse de l'un ou de l'autre de ces deux corps. Enfin si, par une cause quelconque, l'essai vient à manquer, on se voit contraint de faire une nouvelle pesée et toutes les opérations qui la suivent. Pour obvier à ces inconvénients, M. Gay-Lussac propose de prendre un poids de potasse ou de soude dix fois plus grand que celui qui

est nécessaire pour l'essai. Cette potasse ou cette soude doit être prise dans toutes les parties d'une masse et mélangée avec soin pour qu'il y ait homogénéité. Après avoir pesé 48 ',07 de cet échantillon, s'il s'agit d'un essai de potasse, et 31gr,85 s'il s'agit d'un essai de soude, on les introduit dans l'éprouvette à pied P, contenant ½ litre au trait *y f* terminé par deux flèches en regard ; on ajoute de l'eau de manière que cette eau n'atteigne pas tout-à-fait le trait *y f*, et l'on mélange avec l'agitateur F. Une fois que la potasse ou la soude est dissoute, on retire l'agitateur, on complète le demi-litre par une addition d'eau, etl'on agite de nouveau.

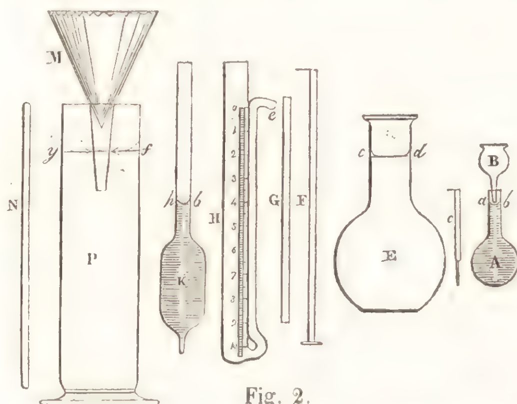



Fig. 2.

On peut négliger le résidu insoluble des potasses et des soudes, quand il est à peine apparent, attendu qu'alors le volume de ce résidu ne peut pas changer sensiblement celui de la dissolution ; mais s'il en est autrement, il faut préalablement dissoudre à chaud dans un peu d'eau l'échantillon d'essai, et filtrer le tout dans l'éprouvette P, laver le filtre avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus sensiblement alcaline, et réunir les eaux de lavage, de manière à former demi-litre de liquide. Si le volume de ces eaux était plus considérable, on devrait concentrer la liqueur jusqu'à ce qu'elle fût ramenée au demi-litre.

*Préparation du réactif coloré nécessaire pour reconnaître le terme de la saturation de la potasse et de la soude par l'acide sulfurique.*

§ 123. La teinture de tournesol est le réactif auquel M. Gay-Lussac donne la préférence; il met deux à trois pains de tournesol dans 0,1 litre d'eau, et en fait une décoction dans laquelle il plonge des bandes de papier blanc, qui deviennent bleues, et qui prennent alors le nom de papier *bleu de tournesol*. Ce papier, passé dans une eau légèrement acidulée au moyen du vinaigre, devient rouge, et sert alors à déceler les alcalis qui le ramènent au bleu.

*Saturation de la dissolution alcaline par l'acide normal.*

§ 124. Tandis que d'une part on emplit de liqueur normale la burette H jusqu'au trait *o*, d'une autre on emplit jusqu'au trait *hb* de dissolution alcaline préparée dans la cloche P, la pipette K que l'on vide ensuite dans un vase V, semblable à celui de la fig. 1, p. 31; et l'on colore cette dissolution avec quelques gouttes de teinture de tournesol, de manière qu'elle prenne une nuance bleue prononcée; puis à l'aide de la burette H, on y verse d'une main, tout en agitant de l'autre, de la liqueur normale. La couleur du tournesol ne change pas d'abord, attendu que les premières portions d'acide carbonique déplacées se combinent avec le carbonate et forment du bicarbonate; mais lorsque ce dernier subit à son tour une décomposition, l'acide carbonique devient libre, et fait tourner au rouge vineux la couleur bleue du tournesol. Comme ce phénomène indique que la saturation est à peu près à moitié accomplie, à partir de ce moment, il devient nécessaire de ne verser l'acide qu'avec prudence et par deux ou trois gouttes à la fois. Alors, après avoir bien agité la liqueur, on fait avec l'agitateur G ou *n* un trait sur une bande de papier de tournesol, et l'on répète cet essai jusqu'à ce que le papier devienne rouge et que

cette couleur soit persistante, ce qui prouve que la saturation est arrivée à son terme. A cette phase de l'opération on aperçoit un changement subit dans la teinte de la liqueur, qui, de rouge vineux qu'elle était, devient successivement rouge pelure d'ognon, et enfin rouge-cerise.

Il est toujours convenable de répéter l'essai ; pour cela il ne faut qu'emplir de nouveau la pipette K, verser à deux ou trois divisions près la totalité de l'acide nécessaire pour opérer la saturation, et terminer ensuite l'essai avec beaucoup de précaution, de manière à avoir des fractions de centièmes. Le nombre de degrés d'acide employé, moins 1 centième et autant de quarts de centième qu'on aura obtenu de traits d'un rouge persistant, sera le titre alcalimétrique de la potasse ou de la soude essayée (1). D'après M. Gay-Lussac, la précision du procédé est assez grande pour qu'on arrive à trouver le titre de la potasse et de la soude, à 4 millièmes près.

§ 125. Toutefois des erreurs peuvent être commises; mais elles dépendent moins du procédé que de la présence des matières étrangères qui se rencontrent dans les potasses et les soudes du commerce. Les carbonates et les hydrates potassiques et sodiques ne sont pas les seuls sels qui saturent les acides. Il y a encore, 1° parmi les sels solubles, les phosphates, les borates et les sulfites, qui, par l'acide sulfurique, sont transformés en bi-sels tout en absorbant 1 éq. d'acide, et enfin les sulfures alcalins, qui saturent l'acide sulfurique aussi bien que les oxides; 2° parmi les sels insolubles ou peu solubles, les carbonates calcique et magnésique, et les phosphates des mêmes bases. On sépare facilement par une filtration ces derniers composés, mais il n'en est pas tout-à-fait ainsi des premiers.

(1) La raison de cette soustraction est fondée sur ce qu'une quantité de sulfate potassique, à peu près égale à celle qui se forme durant la saturation d'une bonne potasse, retarde la réaction de l'acide libre sur le papier de tournesol. (Gay-Lussac.)

Une soude ou une potasse contient-elle du sulfure, on en prend le poids voulu pour l'essai; on le calcine dans un creuset de platine avec un peu de chlorate potassique, qui transforme tout le sulfure en sulfate, en passant lui-même à l'état de chlorure. La calcination achevée, on procède à l'essai de la manière ordinaire.

Ce moyen peut encore être employé lorsque la soude ou la potasse renferme des sulfites, puisque ces derniers sont transformés en acide sulfurique sans changer de capacité de saturation.

§ 126. En essayant des soudes qui contiennent des sulfites, nous avons employé avec succès le suroxide manganique hydraté délayé dans la liqueur alcaline pour détruire l'acide sulfureux au moment où il est mis en liberté par l'acide sulfurique. Mais d'après ce mode il y a deux essais à faire, l'un à la manière ordinaire, sans addition de suroxide; l'autre avec addition de cet agent oxidant. Dans le premier cas, le titre obtenu est proportionnel à la soude réelle qui se trouve dans la soude essayée, plus à la moitié de celle qui y existe à l'état de sulfite, puisque ce dernier, traité par l'acide sulfurique, se transforme d'abord en bi-sulfite, et qu'alors seulement l'acide sulfureux devient libre et peut rougir la teinture de tournesol. Admettons par hypothèse une soude dont le titre réel serait de 30 p. $\frac{0}{0}$ avec 4 p. $\frac{0}{0}$ d'alcali à l'état de sulfite, on obtiendrait par l'essai ordinaire 32 p. $\frac{0}{0}$. Dans le second cas, cette même soude essayée en présence du suroxide manganique ne donnera plus 32 pour titre, mais 34, vu que tout l'acide sulfureux se trouvera expulsé et oxidé par le suroxide. En conséquence, la différence observée entre les titres résultant de ces deux essais multipliée par 2, exprime le titre de l'alcali qui se trouve à l'état de sulfite, et doit être retranché du titre le plus élevé pour donner celui de l'alcali réel. Ce procédé n'étant applicable qu'autant qu'il ne se trouve que des sulfites, et non des sulfures, dans les soudes, nous donnons la préférence au suivant, qui s'applique à l'un et à l'autre cas.

On cherche d'abord à la manière ordinaire le titre alcalimétrique de la soude que l'on veut essayer. Ce titre obtenu, on ajoute à l'échantillon une petite quantité de suroxide manganique hydraté, et l'on s'assure si la présence de l'acide sulfureux a augmenté le titre de la dissolution. En supposant qu'au moyen de l'acide sulfurique seul, ou de cet acide aidé du suroxide manganique, on soit parvenu à déterminer le titre le plus élevé d'une soude, il n'y aura plus, pour connaître la quantité réelle et libre de cet alcali, qu'à retrancher la soude qui s'y trouvait à l'état de sulfure ou à celui de sulfite. A cet effet, on se procure une teinture d'iode composée de $11^{gr},282$ d'iode dissous dans l'alcool étendu d'eau, de manière que toute la dissolution forme exactement un litre. Chaque volume de cette teinture détruit un volume égal au sien d'acide sulfureux ou de sulfide hydrique. Nous voyons, en effet, d'après l'équation $H^2 S + I^2 = H^2 I^2 + S$ que 2 volumes d'iode et 2 volumes de sulfide hydrique se transforment en iodide hydrique avec dépôt de soufre, et que d'après l'équation $\ddot{S} + I^2 + H^2 O = I^2 H^2 + \dddot{S}$ = 2 vol. d'iode et 2 vol. d'acide sulfureux, en contact avec l'eau, se transforment en iodide hydrique et en acide sulfurique. On mesure alors, à l'aide de la pipette K, 50 c. c. de la dissolution alcaline, qu'on verse dans un vase et qu'on étend d'assez d'eau, en fallût-il 1 litre, pour que, par une addition d'acide sulfurique faible et employé en excès notable, il ne se dégage aucun gaz. De cette manière on décompose tout ce qu'il y a de carbonates, de sulfites et de sulfures, sans produire de dégagement, tous les gaz, c'est-à-dire les acides sulfureux et carbonique ainsi que le sulfide hydrique, restant en dissolution à la faveur de l'eau qu'on a ajoutée. On introduit ensuite dans la liqueur un peu de fécule de pommes de terre, et au moyen d'une burette graduée, semblable à la burette H, on verse peu à peu de la teinture d'iode, jusqu'à ce que, malgré l'agitation, la fécule se colore en bleu, et que cette couleur soit persistante. Le nombre de centimètres cubes de

la teinture d'iode employée faisant connaître le poids de ce dernier corps, on trouve par une simple proportion la quantité d'alcali qui existe soit à l'état de sulfite, soit à l'état de sulfure.

Pour éviter ces calculs et pour donner à cette opération toute la simplicité que l'on trouve dans l'essai des soudes, il faut faire la teinture d'épreuve avec 12gr,872 d'iode, nombre qui est proportionnel à 5 grammes d'acide sulfurique ; et comme l'iode employé à la destruction de l'acide sulfureux et du sulfide hydrique n'est pas seulement proportionnel à ces composés, mais encore aux bases auxquelles ils sont unis, le nombre de degrés de teinture d'iode, divisé par 20 (1), fera immédiatement connaître la quantité de soude qu'il faut retrancher du titre alcalimétrique.

Supposons qu'on ait essayé une soude dont le titre alcalimétrique ait été trouvé de 40 p. % et que 50 c. c. de la dissolution alcaline, après avoir été saturés comme nous l'avons dit par un excès d'acide et mélangés ensuite de fécule, aient absorbé 60 divisions ou degrés de la teinture d'iode dont on aurait rempli la burette, le titre réel de cette soude serait

$$40 - \frac{60}{20} = 37.$$

Il est infiniment plus difficile de corriger les essais alcalimétriques du pouvoir de saturation qu'exercent les phosphates et les silicates qui se rencontrent principalement dans les potasses du commerce, attendu que celles-ci proviennent de l'incinération des plantes dans lesquelles ces sels se trouvent tout formés. Fort heureusement que ces phosphates et ces sili-

(1) Les 12gr,872 formant un litre de liquide, tandis que les 5 grammes d'acide sulfurique ne forment que 50 c.c., les indications de la première liqueur d'iode sont 20 fois plus faibles que celles de la dissolution normale d'acide sulfurique ; il faut donc diviser par 20 les résultats obtenus par la première, pour les rendre comparables à la seconde.

cates, n'étant qu'en petite quantité dans la potasse, n'exercent pas une grande influence sur les essais alcalimétriques. Quand il s'agit d'évaluations rigoureuses, il faut recourir aux analyses directes.

§ 127. Cet article était terminé quand MM. Frésénius et Will ont fait paraître un mémoire sur l'alcalimétrie, dans lequel ils attaquent le procédé donné par les chimistes français, et dont les imperfections n'avaient point échappé à l'attention de ces derniers, puisque MM. Gay-Lussac et Welter, ainsi que M. Chevreul, dans ses leçons sur la teinture, ont particulièrement insisté sur la nécessité de lever les difficultés que comportent certains essais de soude.

En partant du principe que, pour déterminer la quantité d'un corps composé dont les éléments se trouvent dans un rapport connu, déterminé et constant, il suffit de doser la quantité de l'un ou de l'autre des éléments constituants pour en déduire la quantité du corps composé, MM. Frésénius et Will ont été conduits à proposer pour l'essai des soudes et des potasses un procédé qui consiste à doser l'acide carbonique des carbonates potassique et sodique, pour en déduire ensuite la quantité des bases qu'ils renferment. Ce procédé, comme on le voit, est diamétralement opposé à celui qu'on emploie généralement. Il en diffère en effet, 1° en ce que, dans le procédé actuellement en usage, c'est le corps utilisable que l'on dose, tandis que, dans celui qui est proposé, c'est l'acide carbonique ; 2° en ce que le dosage, qui, dans le premier, a lieu directement et par l'effet même que l'alcali peut produire sur un acide, se fait, au contraire, dans le second, le plus indirectement possible, puisqu'on estime la richesse d'une potasse par la quantité d'acide carbonique qu'elle contient, et que cette quantité n'est évaluée que par différence : c'est ce que l'on comprendra mieux par la description du procédé. Soient deux fioles A B à fond plat communiquant l'une avec l'autre au moyen d'un tube *a* doublement recourbé à angle droit, qui, par sa branche la plus courte, est simplement en com-

munication avec le col de la fiole A. Chacune de ces fioles est munie d'un autre tube droit *b* et *d;* mais le tube *b* de la fiole A est plongeur, tandis que le tube *d* de l'autre ne l'est pas. Il va sans dire que tous trois sont fixés par des bouchons aux cols des deux fioles. On introduit dans la fiole A la solution alcaline que l'on veut essayer, et l'on emplit aux 2/3 la fiole B d'acide sulfurique. Après avoir pesé les deux fioles avec soin, on bouche l'extrémité du tube *b*, et au moyen du petit tube droit *d*, on produit une aspiration dans la fiole B; l'acide sulfurique monte dans l'intérieur du tube *a*, et passe de la fiole B dans la fiole A, où il décompose les carbonates. On répète l'opération jusqu'à ce que l'acide sulfurique ne détermine plus d'effervescence. L'acide carbonique, qui ne peut pas se dégager directement de la fiole A, puisque celle-ci est munie d'un tube droit plongeur *b*, est forcé de passer par le tube *a*, au travers de la colonne d'acide sulfurique, abandonnant dans ce passage l'eau dont il est chargé, et se répand dans l'air par le tube droit *d*. Pour prévenir le dégagement simultané du gaz sulfureux et du sulfide hydrique qui pourraient provenir des soudes impures, MM. Frésénius et Will les détruisent dans la fiole A, au moment où ils deviennent libres, par l'addition d'une quantité déterminée de chromate potassique. La décomposition achevée, il faut expulser l'acide carbonique renfermé dans l'appareil et le remplacer par l'air. A cet effet, on aspire par le même tube *d*, et les choses se passent alors en sens inverse; car à l'aide du tube droit *b*, qui est plongeur, mais débouché, l'air pénètre dans l'intérieur de la fiole A, en chasse l'acide carbonique; celui-ci passe dans la fiole B en traversant l'acide sulfurique, et est finalement expulsé en totalité si le courant d'air est convenable. On laisse refroidir l'appareil, on pèse ensuite les deux fioles; leur poids comparé à celui qu'elles avaient primitivement donne pour différence la quantité d'acide carbonique, et celle-ci fait connaître par le calcul la quantité réelle de potasse qui se trouvait combinée avec cet acide.

Comme nous n'avons point répété nous-même ces expériences, il ne nous convient pas de juger les résultats qu'elles ont fournis ; nous ferons seulement remarquer qu'elles laissent beaucoup à désirer sous le point de vue des principes généraux de l'analyse, et que MM. Frésénius et Will n'ont pas tenu compte de la propriété dont jouit l'acide carbonique de se dissoudre dans un volume d'acide sulfurique égal au sien à la température et à la pression ordinaires.

§ 128. Par l'emploi qu'on peut faire, ainsi que nous l'avons vu, des liqueurs normales titrées pour le dosage du chlore et de ses composés décolorants, aussi bien que pour celui des potasses et des soudes, on doit comprendre toute l'utilité qu'on retirerait de ce genre d'évaluation appliqué aux autres corps, dans toutes les circonstances où l'emploi en est possible. Plus on est familiarisé avec cette méthode et avec le maniement des instruments qu'elle exige, plus on trouve d'occasions de s'en servir avec avantage. Il est, du reste, facile de concevoir qu'après avoir procédé à un essai de potasse et avoir apprécié la facilité avec laquelle il s'exécute, on renverse bientôt le problème en demandant à une liqueur normale alcaline les moyens de déterminer la quantité d'acide réelle qui se trouve dans un acide du commerce ; dès lors, dans des opérations importantes, où l'on est appelé à faire usage de dissolutions salines tantôt acides, tantôt alcalines, on ne manquera pas d'essayer, au moyen de dissolutions normales titrées (alcalines ou acides), le pouvoir de saturation de ces sels, et c'est en vue de rendre plus vulgaires ces modes d'essais que nous donnons ici la composition de quelques liqueurs titrées.

§ 129. On fait ces liqueurs normales en dissolvant isolément dans l'eau, de manière à former un litre de liquide, des corps dont les poids sont entre eux comme les poids de leurs équivalents ou atomes respectifs, en sorte que un vol. de l'une de ces liqueurs neutralise ou décompose exactement un vol. de l'autre. 10 c. c. de liqueur normale d'acide sulfurique, par exemple,

sont exactement saturés par 10 c. c. de la dissolution normale de carbonate sodique.

Dans la préparation de ces liqueurs normales, il faut non seulement observer toutes les précautions que nous avons indiquées en parlant de celle des dissolutions normales d'acide arsénieux pour le chlore, et d'acide sulfurique pour les potasses et les soudes, mais encore préparer la même liqueur normale à trois titres différents. Commençons par la liqueur normale d'acide sulfurique.

122$^{gr}$,72 d'acide sulfurique concentré dissous dans l'eau de manière que le tout forme exactement 1 litre, donnent un liquide que nous appelons liqueur normale n° 1, et dont on se sert pour faire soit des essais, soit des liqueurs normales plus faibles. En prenant 100 c.c. de cette dissolution pour l'étendre d'eau de manière à en former 1 litre, on aura la liqueur normale n° 2, 10 fois plus faible que la précédente. En prenant de même 100 c. c. de la liqueur n° 2 étendue d'eau de manière qu'elle forme 1 litre, on aura la liqueur normale n° 3, 10 fois plus faible à son tour que la liqueur n° 2, et par conséquent 100 fois plus faible que la liqueur n° 1 (1). Les liqueurs n° 2 et n° 3 sont nécessaires pour doser les solutions alcalines faibles.

Cette marche s'applique à la formation de toutes les liqueurs titrées. Le tableau ci-après, p. 137, fait voir dans quel rapport se trouvent les substances qui sont employées à cette formation. Mais c'est ici le cas de faire observer qu'on ne saurait apporter trop de soin à ce que l'acide sulfurique soit parfaitement pur et concentré, parce que c'est lui qui constitue l'acide-*étalon*, et qui sert, directement ou indirectement, à titrer le plus grand nombre de liqueurs normales. Quant aux

(1) Pour former, comme pour appliquer toutes ces liqueurs titrées, on fait usage des vases et instruments gradués affectés aux essais alcalimétriques, fig. 2, p. 125.

carbonates et aux hydrates potassiques et sodiques qui servent à la préparation des liqueurs titrées, leur pureté est loin d'être aussi indispensable, attendu qu'on est toujours à même de les contrôler au moyen de l'acide sulfurique *étalon*.

S'il s'agissait de préparer une liqueur normale d'hydrate sodique, on pèserait 100gr,676 de cet hydrate; mais comme il est rarement pur, quelques soins que l'on apporte à sa préparation, et comme d'ailleurs il attire à lui l'humidité et l'acide carbonique de l'air, on est dans le cas d'ajouter postérieurement quelques grammes en excès. Quand il a été dissous dans la quantité d'eau voulue, on contrôle ou l'on titre cette dissolution par la liqueur normale étalon d'acide sulfurique n° 1. 1 c.c. de cette dernière doit saturer exactement 1 c.c. de la dissolution alcaline. Si la saturation n'était pas parfaite, et que l'acide sulfurique fût en excès, on devrait ajouter au liquide un peu d'hydrate sodique; si au contraire l'acide sulfurique était plus que saturé et que la liqueur eût une réaction alcaline, ce serait le cas de l'étendre d'un peu d'eau. Il est important de titrer rigoureusement cette dissolution, parce qu'elle devient à son tour liqueur *normale étalon*, pour titrer des liqueurs acides. Ordinairement on ne prend pas d'hydrate sodique solide pour obtenir cette liqueur normale; on se contente, par économie, de préparer une lessive concentrée, dont on prend 5 c. c., et l'on recherche combien il faut de centimètres cubes de la liqueur normale d'acide sulfurique n° 1 pour saturer ces 5 c. c. S'il en faut 8, par exemple, la lessive sera de $\frac{3}{8}$ trop forte; et pour connaître la quantité d'eau à ajouter à un litre de cette lessive, pour la rendre normale ou capable de saturer un volume égal au sien d'acide sulfurique étalon, on doit poser la proportion suivante :

5 : 3 :: 1,000 c.c : x = 0,600 c.c., d'où l'on voit que ces 1,000 c.c. de lessive doivent être étendus d'eau, de manière à occuper 1,600 c.c. Après l'avoir ainsi étendue, il convient de vérifier de nouveau la liqueur, ce qu'on peut faire à l'aide d'une petite pipette graduée, qui permet de mesurer avec la plus

grande exactitude des volumes égaux de la liqueur normale acide et de la liqueur normale alcaline, qu'on mélange ensuite. Si la dernière est bien préparée, il n'y aura excès ni de part ni d'autre, et on le reconnaîtra au moyen du papier réactif le plus sensible.

Si, pour faire une liqueur normale d'acide nitrique, il fallait rechercher un acide nitrique ayant un titre invariable dans une circonstance déterminée, on aurait à faire de nombreuses et longues opérations, dont le résultat ne serait rien moins que sûr. En conséquence, on se contente de prendre un poids d'acide supérieur à celui qui figure dans le tableau ci-contre, pour en former la liqueur normale n° 1, qui, avant d'être employée, doit être contrôlée par les mêmes procédés et avec toutes les précautions que nous avons indiqués en traitant de la dissolution normale alcaline n° 1 ci-dessus, dont on se sert pour ce contrôle.

On fait toutes les liqueurs titrées correspondantes à celles dont la composition se trouve indiquée dans le tableau, en prenant deux fois l'équivalent d'un corps quelconque, 100 gr. d'oxigène étant pris pour unité, et en divisant le produit par 10. Supposons, par exemple, qu'on veuille faire une liqueur titrée d'argent, pour évaluer la quantité de chlore qui se trouve dans l'eau, on prend $\frac{1351^{gr},51 \times 2}{10} = 270^{gr},302$ d'argent pur qu'on fait dissoudre dans l'acide nitrique; cette dissolution doit être ensuite étendue d'eau de manière à former un litre. En suivant la même marche, le fabricant pourra former, avec tout autre corps que l'argent, autant de liqueurs titrées qu'il en aura besoin.

L'équivalent, multiplié par 2 et divisé par 10, est l'unité que l'expérience nous a fait adopter comme se prêtant le mieux à la production du plus grand nombre des liqueurs titrées comparables, solubles, et qui peuvent être étendues de manière que la liqueur n° 3, 100 fois plus faible que la liqueur n° 1, conserve encore une sensibilité marquée.

| LIQUEURS TITRÉES. | POIDS DU RÉACTIF renferme DANS 1 LIT. DE LA LIQUEUR TITRÉE. | | |
|---|---|---|---|
| | N° 1. | N° 2. | N° 3. |
| A. Liqueurs titrées d'acide sulfurique concentré ( $\dddot{S} + \dot{H}$ ). . . . | gr. 122,7289 | gr. 12,27289 | gr. 1,227289 |
| A¹. Liqueurs titrées d'acide nitrique du commerce ( densité 1,2826 ). | 353,9502 | 35,39502 | 3,539502 |
| *Chaque centimètre cube des deux dissolutions* A A', *sature, et par conséquent représente* 1 *centimèt. cube des dissolutions* a, a', b, c, c', d, d', e, e', f, g, h, h' *du tableau qui suit, p.* 138-139. | | | |
| B. Liqueurs titrées de carbonate sodique anhydre ( $\ddot{C}\dot{Na}$ ). . . . . | 133,1794 | 13,31794 | 1,331794 |
| B¹. Liqueurs titrées de carbonate sodique cristallisé ( $\ddot{C}\dot{Na} + 10\dot{H}$ ). | 358,1386 | 35,81386 | 3,581386 |
| B². Liqueurs titrées de carbonate potassique anhydre ( $\ddot{C}\dot{K}$ ). . . . | 172,9832 | 17,29832 | 1,729832 |
| B³. Liqueurs titrées d'hydrate sodique ( $\dot{Na} + \dot{H}$ ). . . . . . . . | 100,676 | 10,0676 | 1,00676 |
| B⁴. Liqueurs titrées d'hydrate potassique ( $\dot{K} + \dot{H}$ ) . . . . . . . | 140,480 | 14,0480 | 1,40480 |
| *Chaque centimètre cube des dissolutions* B, B1,2,3,4 *de ce tableau, sature, et par conséquent représente* 1 *centimètre cube des dissolutions* i, i', j, j', j'', j''', k, k', l, l¹, l², m, n, o *du tableau suiv.* | | | |

| CORPS A DOSER. | FORMULES. | DENSITÉS. | POIDS DU CORPS A | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 1 centim. cube. | 2 centim. cubes. |
| a Oxide potassique anhydre. | $\dot{K}$ | | 0,1179832 | 0,2359664 |
| a′ — — hydraté. | $\dot{K} + \dot{H}$ | | 0,1404791 | 0,2809582 |
| b Carbonate potassique . . | $\ddot{C}\,\dot{K}$ | | 0,1729832 | 0,3459664 |
| c Oxide sodique anhydre . | $\dot{Na}$ | | 0,0781794 | 0,1563588 |
| c′ — — hydraté . | $\dot{Na} + \dot{H}$ | | 0,1006753 | 0,2013506 |
| d Carbonate sodique anhyd. | $\ddot{C}\,\dot{Na}$ | | 0,1331794 | 0,2663588 |
| d′ — — crist. . . | $\ddot{C}\,\dot{Na} + 10\dot{H}$ | | 0,3581386 | 0,7162772 |
| e Oxide calcique anhydre . | $\dot{Ca}$ | | 0,0712038 | 0,1424076 |
| e′ — — hydraté . | $\dot{Ca} + \dot{H}$ | | 0,0936997 | 0,1873994 |
| f Carbonate calcique. . . . | $\ddot{C}\,\dot{Ca}$ | | 0,1262038 | 0,2524076 |
| g Acétate plombique crist. . | $\bar{A}\,\dot{Pb} + 3\dot{H}$ | | 0,4738751 | 0,9477502 |
| h Gaz ammoniac. . . . . . | $N^2 H^6$ | | 0,0428240 | 0,0856480 |
| h′ Ammoniaque liquide. . . | $N^2 H^6 + Aq$ | — 0,872 | 0,1325814 | 0,2651628 |
| i Acide sulfurique anhydre. | $\dddot{S}$ | | 0,1002330 | 0,2004660 |
| i′ — — hydraté. | $\dddot{S} + \dot{H}$ | | 0,1227289 | 0,2454578 |
| j Acide nitrique anhydre . | $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ | | 0,1354072 | 0,2708144 |
| j′ — — hydraté . | $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{H}$ | = 1,52 | 0,1579031 | 0,3158062 |
| j″ — — bi-hydraté. | $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 2\dot{H}$ | = 1,48 | 0,1803990 | 0,3607980 |
| j‴ — — du comm. | $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + Aq$ | 1,2826 | 0,3539502 | 0,7079004 |
| k Chloride hydrique gazeux. | $\bar{Cl}\,H$ | | 0,0910258 | 0,1820516 |
| k′ — — du comm. | $\bar{Cl}\,H + Aq$ | 1,192 | 0,2376652 | 0,4753304 |
| l Acide acétique anhydre . | $C^4 H^6 O^3$ | | 0,1274878 | 0,2549756 |
| l′ — — concentré. . | *Id.* $+ \dot{H}$ | | 0,1499837 | 0,2999674 |
| l″ — — du comm. | *Id.* $+ 3\dot{H}$ | = 1,07 | 0,1949755 | 0,3899510 |
| m Acide oxalique du comm. | $\dddot{\bar{C}} + 3\dot{H}$ | | 0,1574878 | 0,3149756 |
| n Acide tartrique du comm. | $C^4H^4O^5 + \dot{H}$ | | 0,1874878 | 0,3749756 |
| o Acide citrique du comm. | $C^4H^4O^4 + \dot{H}$ | | 0,1674878 | 0,3349756 |

DOSER REPRÉSENTÉ PAR UN VOLUME DE LIQUEUR TITRÉE N° 1 DE

| 3 centim. cubes. | 4 centim. cubes. | 5 centim. cubes. | 6 centim. cubes. | 7 centim. cubes | 8 centim. cubes. | 9 centim. cubes. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,3539496 | 0,4719328 | 0,5899160 | 0,7078992 | 0,8258824 | 0,9438656 | 1,0618488 |
| 0,4214373 | 0,5619164 | 0,7023955 | 0,8429746 | 0,9833537 | 1,1238328 | 1,2643119 |
| 0,5189496 | 0,6919328 | 0,8649160 | 1,0378992 | 1,2108824 | 1,3838656 | 1,5568488 |
| 0,2345382 | 0,3127176 | 0,3908970 | 0,4690764 | 0,5472558 | 0,6254352 | 0,7036146 |
| 0,3020259 | 0,4027012 | 0,5033765 | 0,6040518 | 0,7047271 | 0,8054024 | 0,9060777 |
| 0,3995382 | 0,5327176 | 0,6658970 | 0,7990764 | 0,9322558 | 1,0654352 | 1,1986146 |
| 1,0744158 | 1,4325544 | 1,7906930 | 2,1488316 | 2,5069702 | 2,8651088 | 3,2232474 |
| 0,2136114 | 0,2848152 | 0,3560190 | 0,4272228 | 0,4984266 | 0,5696304 | 0,6408342 |
| 0,2810991 | 0,3747988 | 0,4684985 | 0,5621982 | 0,6558979 | 0,7495976 | 0,8432973 |
| 0,3786114 | 0,5048152 | 0,6310190 | 0,7572228 | 0,8834266 | 1,0096304 | 1,1358342 |
| 1,4216253 | 1,8955004 | 2,3693755 | 2,8432506 | 3,3171257 | 3,7910008 | 4,2648759 |
| 0,1284720 | 0,1712960 | 0,2141200 | 0,2569440 | 0,2997680 | 0,3425920 | 0,3854160 |
| 0,3977442 | 0,5303256 | 0,6629070 | 0,7954884 | 0,9280698 | 1,0606512 | 1,1932326 |
| 0,3006990 | 0,4009320 | 0,5011650 | 0,6013980 | 0,7016310 | 0,8018640 | 0,9020970 |
| 0,3681867 | 0,4909156 | 0,6136445 | 0,7363734 | 0,8591023 | 0,9818312 | 1,1045601 |
| 0,4062216 | 0,5416288 | 0,6770360 | 0,8124432 | 0,9478504 | 1,0832576 | 1,2186648 |
| 0,4737093 | 0,6316124 | 0,7895155 | 0,9474186 | 1,1053217 | 1,2632248 | 1,4211279 |
| 0,5411970 | 0,7215960 | 0,9019950 | 1,0823940 | 1,2627930 | 1,4431920 | 1,6235910 |
| 1,0618506 | 1,4158008 | 1,7697510 | 2,1237012 | 2,4776514 | 2,8316016 | 3,1855518 |
| 0,2730774 | 0,3641032 | 0,4551290 | 0,5461548 | 0,6371806 | 0,7282064 | 0,8192322 |
| 0,7129956 | 0,9506608 | 1,1883260 | 1,4259912 | 1,6636564 | 1,9013216 | 2,1389868 |
| 0,3824634 | 0,5099512 | 0,6374390 | 0,7649268 | 0,8924146 | 1,0199024 | 1,1473902 |
| 0,4499511 | 0,5999348 | 0,7499185 | 0,8999022 | 1,0498859 | 1,1998696 | 1,3498533 |
| 0,5849265 | 0,7799020 | 0,9748775 | 1,1698530 | 1,3648285 | 1,5598040 | 1,7547795 |
| 0,4724634 | 0,6299512 | 0,7874390 | 0,9449268 | 1,1024146 | 1,2599024 | 1,4173902 |
| 0,5624634 | 0,7499512 | 0,9374390 | 1,1249268 | 1,3124146 | 1,4999024 | 1,6873902 |
| 0,5024634 | 0,6699512 | 0,8374390 | 1,0049268 | 1,1724146 | 1,3399024 | 1,5073902 |

§ 130. Le tableau précédent, que nous avons établi dans le but d'épargner l'ennui des calculs, et surtout dans celui de prévenir des erreurs, contient douze colonnes ; la première, indiquant le nom des corps les plus usités dans les fabriques ; la seconde, les formules, et la troisième la densité de ces mêmes corps. Dans les neuf autres colonnes se trouvent les quantités en poids de tous ces corps, correspondant au nombre de centimètres cubes qu'ils sont susceptibles d'absorber, et partant qu'ils représentent.

Selon que l'on reportera la virgule vers la droite, le même nombre servira à exprimer des unités, des dizaines, des centaines, etc. Selon qu'on la reportera, au contraire, vers la gauche, le même nombre se trouvera être divisé par 10 ou par 100, et correspondra ainsi aux liqueurs n° 2 et n° 3, 10 et 100 fois plus faibles que la liqueur n° 1.

Un fabricant a 200 litres d'une dissolution alcaline d'indigo, et veut savoir combien il doit y ajouter de chloride hydrique du commerce pour en précipiter tout l'indigo en le rendant acide. Il fait un essai sur 100 c. c. de cette dissolution, et trouve que, pour en opérer la saturation, il faut 18 c.c. de liqueur titrée d'acide sulfurique n° 1. Ces 18 c. c. d'acide sulfurique étant proportionnels à 18 c.c. de chloride hydrique du commerce, il n'aura qu'à additionner les deux nombres suivants du tableau pages 138-139, ligne k′,

| | |
|---|---|
| 1° Le nombre de la colonne correspondant à 1 c.c. × 10 c.c. . . . . . . . . . . . . . | gr. 2,376652 |
| 2° Celui de la colonne correspondant à 8 c.c. . | 1,901321 |
| et il trouvera que, puisque 100 c.c. de la dissolution d'indigo exigent. . . . . . . . . . | 4,277973 |
| 1000 ou un litre en exigent. . . . . . . . . . | 42,77973 |

et que, par conséquent, pour 200 litres il en faut $8^{kil.}$,555

Autre exemple. Étant donnée une dissolution de sulfate chromique acide, qu'on veut saturer le plus exactement possible

par un carbonate alcalin, sans en précipiter l'oxide chromique, on prend 50 c.c. de cette dissolution, et l'on y verse peu à peu la liqueur titrée B', jusqu'à ce que la dissolution chromique commence à se troubler, et que le précipité cesse de disparaître par l'agitation. En admettant qu'à l'effet d'opérer cette saturation on ait dû employer 24 c.c. de la liqueur titrée B' pour connaître quelle est la quantité de cristaux de soude nécessaire à la saturation de la masse, il n'y aura qu'à additionner les deux nombres suivants du tableau précité, ligne d',

| | |
|---|---|
| 1° Le nombre de la colonne correspondante à 2 c.c. × 10 c.c. . . . . . . . . . . . . . . | gr. 7,162772 |
| 2° Celui de la colonne correspondante à 4 c.c. | 1,43254 |
| Ce qui forme un total de. . . . . . . . | 8,595312 |

qui, multipliés par 20, = 171gr,906 ou la quantité de carbonate sodique nécessaire pour saturer un litre du mordant chromique.

Que si, au lieu de saturer par le carbonate sodique, on voulait, comme le font certains fabricants, neutraliser l'effet de l'acide sulfurique par une quantité correspondante d'acétate plombique, il n'y aurait qu'à faire la somme des deux nombres suivants, ligne g,

| | |
|---|---|
| 1° Le nombre de la colonne correspondante à 2 c.c. × 10 c.c. . . . . . . . . . . . . . . | gr. 9,477502 |
| 2° Celui de la colonne correspondante à 4 c.c. . | 1,8955 |
| Total. . . . . . . . . | 11,373002 |

Ce total, multiplié par 20 = 227gr,460, quantité d'acétate plombique nécessaire pour saturer un litre.

Un acide organique ou inorganique concentré ou étendu étant donné, veut-on connaître la quantité réelle de cet acide qui se trouve sous un volume ou poids déterminé? Si l'acide que l'on veut essayer est très concentré, on en mesure de 40 à 50 c.c., ou l'on en pèse de 50 à 60 gr. qu'on étend d'eau de manière à en

former un demi-litre. On divise par 500 le poids ou le volume de cet acide ainsi étendu, et l'on connaît la quantité d'acide concentré que renferme un centimètre cube de cette dissolution.

S'il s'agit d'essayer un acide faible ou préalablement étendu, on le traite directement. A cet effet on emplit la burette H, et avec la pipette K on mesure 50 c. c. d'une des dissolutions B ou B', qu'on introduit dans le vase V, et qu'on colore par quelques gouttes de teinture de tournesol; puis on y verse peu à peu l'acide, jusqu'à ce qu'on ait atteint le terme de la saturation, en suivant, pour cette opération, toutes les indications données à l'occasion des essais des potasses et des soudes. Quel que soit le nombre des centimètres cubes de cet acide, faible ou préalablement étendu, nécessaires pour saturer les 50 c. c. de la dissolution alcaline, il est évident qu'ils contiendront la même quantité d'acide réel que celle qui se trouve dans 50 c.c. des acides relatés dans le tableau page 138-139. En conséquence, que l'on opère sur l'acide sulfurique, on trouvera :

| | |
|---|---|
| Acide sulfurique anhydre (i) . . . . . . . | 5,011 |
| — — hydraté (i') . . . . . . . | 6,139 |

Sur l'acide nitrique :

| | |
|---|---|
| Acide nitrique anhydre (j) . . . . . . . . | 6,770 |
| — — du commerce (j''') . . . . | 11,883 |

Sur le vinaigre :

| | |
|---|---|
| Acide acétique anhydre (l) . . . . . . . . | 6,374 |
| — — du commerce (l'') . . . | 9,748 |

Comme ces nombres établissent le rapport qui existe entre la quantité d'acide réel et celle de l'acide essayé, on a tous les éléments nécessaires pour trouver la richesse absolue de la masse de ce dernier, et l'on peut même déterminer immédiatement la quantité des différentes bases capables d'en opérer la saturation, puisque ce nombre est encore celui de la colonne qui correspond à 50 c.c. Ainsi, veut-on saturer cet acide :

| | |
|---|---|
| Par la chaux *e*, il faudra. . . . . . | 3,560 |
| Par l'hydrate calcique *e'*. . . . . . | 4,684 |
| Par le carbonate calcique *f*. . . . . | 6,310 |
| Par l'ammoniaque hydratée *h'*. . . | 6,629 |

Si l'on désire établir la quantité d'ammoniaque réelle renfermée sous un poids ou un volume déterminé d'ammoniaque liquide du commerce, on y arrivera par deux procédés différents. Le premier consiste à peser ou à mesurer un volume d'ammoniaque, et à procéder à l'essai de la même manière que s'il s'agissait d'une potasse; mais comme, en suivant cette marche, on est exposé à perdre un peu d'ammoniaque, en raison de la tension du gaz qui se trouve en dissolution, on a recours au second procédé que voici : on mesure un volume exact de liqueur titrée d'acide sulfurique, que par une expérience préliminaire on doit avoir reconnu supérieur à celui qui serait nécessaire pour saturer le volume d'ammoniaque sur lequel on fait l'expérience. On détermine ensuite, par une liqueur alcaline titrée, combien il se trouve d'acide en excès, afin de connaître la quantité d'acide sulfurique qui a été employé à la saturation de l'ammoniaque. Pour plus de clarté, supposons que 10 c. c. d'ammoniaque aient été versés brusquement dans 50 c. c. de liqueur normale n° 1 d'acide sulfurique, et que, pour ramener à une neutralité parfaite la liqueur acide, on ait dû ajouter 7 c. c. de dissolution alcaline n° 1, l'acide sulfurique employé à la saturation de l'ammoniaque serait égal à 50 — 7, c'est-à-dire à 43 c. c.

Il serait facile de multiplier ces exemples à l'infini, car il est peu d'opérations dans lesquelles on ne puisse introduire ce système de dosage des corps, qui l'emporte sur tous les autres par la promptitude de l'exécution et par la précision des résultats, ainsi que M. Gay-Lussac la prouvé.

# CHAPITRE XIII.

## BARYUM ET STRONTIUM.

§ 131. Les composés de ces métaux, et à plus forte raison ces métaux eux-mêmes, n'ont jamais été jusqu'à présent d'une grande utilité dans la teinture et l'impression des tissus. Leurs oxides, bases très puissantes et plus solubles que la chaux, remplaceraient cependant avantageusement cette dernière ; mais comme on ne les prépare qu'en petite quantité et seulement dans les laboratoires, le prix en est trop élevé.

Le chlorure et le nitrate barytique sont employés comme réactifs propres à déceler et à doser l'acide sulfurique et les sulfates ; et le sulfate barytique entre dans quelques apprêts. Nous ferons voir, en traitant des *mordants,* qu'on substituerait avec avantage l'*acétate barytique* à l'acétate plombique dans tous les cas où l'on fait usage de ce dernier.

La préparation en grand de l'acétate barytique serait très peu dispendieuse ; car il suffirait, pour l'obtenir sans peine et en aussi grande quantité qu'on le désirerait :

1° De réduire le sulfate barytique en sulfure, en calcinant le premier après l'avoir mélangé de charbon (Voyez cette préparation dans tous les ouvrages de chimie) ;

2° De lessiver à l'eau le produit de la calcination, de manière à séparer le sulfure du sulfate qui aurait échappé à cette calcination, et de l'excès du charbon employé ;

3° De décomposer ce sulfure dans un appareil (Maire) par la vapeur de vinaigre. L'acide acétique déterminant cette décomposition avec le concours de l'eau dont les éléments se dissocient, il y aurait formation d'acétate barytique et de sulfide hydrique, d'après l'éq. $\overline{A} + S\,Ba + H^2\,O = \overline{A}\,\dot{B}a + H^2\,S$. La vapeur d'eau et le sulfide hydrique seraient expulsés, et ce dernier pourrait même être brûlé avec avantage. La saturation

une fois achevée, et l'acide acétique étant en léger excès, il n'y aurait qu'à concentrer la liqueur pour obtenir de *l'acétate barytique*. Mais avant de procéder à l'évaporation, il conviendrait de s'assurer si la liqueur ne contient pas de fer à l'état de *sulfoferrate*. Si elle en renfermait, on le précipiterait par quelques gouttes de chlorite barytique.

Comme le *sulfo-sulfate barytique* cristallise facilement sous forme de belles paillettes nacrées, on pourrait s'en servir dans l'impression pour produire des blancs miroitants imitant les effets de la broderie dans les mousselines. Pour l'obtenir ainsi en paillettes, on décompose une liqueur convenablement étendue de sulfo-sulfate sodique, par une dissolution de chlorure barytique.

## CHAPITRE XIV.

### DU CALCIUM ET DE SES COMPOSÉS.

OXIDE CALCIQUE, BI-SULFURE CALCIQUE, CARBONATE, SULFATE, NITRATE, CHLORURE ET ACÉTATE.

#### *Oxide calcique.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . | $\dot{Ca}$ |
| Équivalent. . . . . | 350 |

§ 132. Les fabricants d'indienne tirent des fours à chaux tout l'oxide calcique (chaux) qu'ils emploient dans leurs opérations. La qualité du produit dépend de la nature du calcaire avec lequel il est préparé, du combustible qui a servi à le calciner, et enfin de la décomposition plus ou moins parfaite du carbonate.

Une chaux de bonne qualité, convenablement humectée d'eau, doit se déliter et tomber en poudre en développant beaucoup de chaleur, et l'hydrate qui se produit se dissoudre dans l'acide nitrique sans effervescence, sans laisser de résidu apparent, ce qui prouve qu'il ne contient ni carbonate ni acide silicique, si pour ce dernier acide il est dans sa modification insoluble. Après l'évaporation à siccité de la dissolution nitrique, le résidu, repris

par l'eau, doit se dissoudre complétement ; s'il restait une partie insoluble, même sous l'influence d'un acide, ce serait l'indice de la présence de l'acide silicique. La partie soluble du résidu, traitée par un excès d'eau de chaux, ne doit point se troubler ; le précipité qui aurait lieu prouverait que la chaux renferme de la magnésie. La solution nitrique, rendue acide, ne précipiterait par l'ammoniaque qu'autant qu'il y aurait de l'alumine.

Lorsque cette même solution nitrique est décomposée par un excès d'oxalate ammonique, toute la chaux est précipitée à l'état d'oxalate calcique. La partie liquide qui reste, évaporée à siccité et calcinée pour l'expulsion de l'excès d'oxalate ammonique, ne doit laisser aucun résidu. S'il y en avait un, et qu'il fût soluble, il ne serait dû qu'à la présence de la soude ou de la potasse, surtout à celle de cette dernière base, qui provient souvent du combustible dont on a fait usage pour calciner la pierre à chaux.

La chaux se combine avec l'eau et constitue l'hydrate, principalement employé dans les fabriques. La préparation de ce produit n'a peut-être pas assez fixé, jusqu'à présent, l'attention du fabricant. Il est cependant d'un grand intérêt pour lui de connaître les circonstances dans lesquelles la chaux absorbe la plus grande quantité d'eau ; car les effets chimiques de cette base sont en rapport avec le degré d'hydratation, et, selon nous, d'autant plus prompts et constants que la chaux a été mieux hydratée.

§ 133. **Applications.** Ce composé rend d'utiles et de nombreux services dans la fabrication des indiennes. Depuis longtemps on se sert de l'hydrate calcique pour monter les cuves d'indigo, dans lesquelles il joue un double rôle, celui de mettre en liberté, en présence de l'indigo, un oxide avide d'oxigène, et celui de former avec l'indigo blanc ou réduit une combinaison soluble, au moyen de laquelle on teint en bleu les tissus.

Depuis quelques années on emploie aussi cette base au blanchiment des toiles de coton avec un succès inespéré, après tous les ac-

cidents qu'ont éprouvé, à plusieurs reprises, ceux des blanchisseurs qui en avaient les premiers fait usage par raison d'économie.

L'hydrate calcique, ainsi que nous l'avons déjà vu, sert à la préparation de la potasse, de la soude et de l'ammoniaque caustique. Par son action déplaçante, on précipite et l'on fixe l'oxide ferrique sur la toile. On le fait servir aussi à la fixation du bleu d'application solide (bleu faïencé), ainsi qu'à celle de plusieurs autres matières colorantes (cachou, noir d'application, etc.); enfin on l'emploie pour nuancer certaines couleurs, telles que l'orange de chrome.

On sait déjà quel rôle important il joue dans la fabrication des chlorures de chaux, *solides* et *liquides*.

*Bisulfure calcique.*

Formule. . . . . . $S^2$ Ca

Équivalent. . . . . 451,16 + Aq.

§ 134. On obtient ce produit, qui est un mélange de bisulfure et d'hyposulfite calcique, en faisant bouillir :

1 partie de chaux avec
2 parties de soufre.

La chaux et le soufre, en réagissant l'un sur l'autre en présence de l'eau, donnent naissance à plusieurs produits (Voyez notre *Introd.* à l'Ét., p. 397) qui sont solubles, et dont un surtout, le bisulfure, doit fixer l'attention.

§ 135. **Applications.** Le bisulfure calcique était employé anciennement au blanchiment des tissus.

*Carbonate calcique.*

Formule. . . . . . $\ddot{C}$ Ca

Équivalent. . . . . 625

§ 136. Le carbonate calcique se vend dans le commerce sous le nom de *craie* ou de *blanc de Troyes*. Qu'elle soit en bloc ou en poudre, cette substance ne contient jamais d'autres matières que celles dont elle a été imprégnée par les eaux qui ont sé-

journé sur les couches crétacées dont elle a été extraite. On doit surtout s'assurer qu'elle ne contient ni oxide aluminique ni oxide ferrique.

§ 137. **Applications.** La craie rend de grands services dans le garançage, où, sans son concours, il serait impossible d'obtenir des couleurs vives et solides. Elle entre dans la composition de plusieurs réserves, est employée à saturer des mordants (rouge turc), et neutralise des couleurs acides imprimées sur tissus (enlevage, couleurs rongeantes).

*Sulfate calcique.*

Formule. . . . . . $\dddot{S}\,Ca + 2\dot{H}$
Équivalent. . . . . 1082,44

§ 138. Sous le nom de plâtre ou de gypse, on vend du sulfate calcique plus ou moins exempt d'eau et de carbonate calcique. Le plus pur et le plus blanc entre dans la composition de quelques apprêts. Celui qui contient du carbonate calcique sert à relever des empreintes, et à former ainsi des moules dans lesquels on coule des alliages (gravure).

*Nitrate calcique.*

Formule. . . . . . . . . $\overset{.....}{N}\,Ca$
Équivalent. . . . . . . . 1033,06

§ 139. Ce sel est un produit de laboratoire. On le prépare en faisant dissoudre dans de l'acide nitrique du commerce, soit de l'hydrate, soit du carbonate calcique (craie ou marbre). Ordinairement, on l'emploie dans l'état où on l'obtient directement, c'est-à-dire liquide; mais, pour l'avoir pur et exempt de fer, il conviendrait de l'évaporer à sec, de le faire fondre même, afin de décomposer le sel ferrique qui l'accompagne ordinairement. En traitant par l'eau le produit de la fusion, on a une dissolution de nitrate calcique sensiblement pur.

§ 140. **Applications.** Par raison d'économie, ce sel a été sub-

stitué au nitrate plombique dans plusieurs circonstances où il fallait préparer un nitrate soluble par la double décomposition d'un sulfate au moyen du nitrate plombique ; il ne reçoit pas d'autres applications à la teinture.

### *Chlorure calcique.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . | $Cl^2 Ca$ |
| Équivalent. . . . . . | 698,67 |

§ 141. Ainsi que le précédent, ce composé est un produit de laboratoire et peut se préparer de la même manière. Faisons observer toutefois qu'on est rarement obligé de le former directement par la combinaison du chloride hydrique avec l'oxide ou le carbonate calcique, attendu qu'on l'obtient toujours comme résidu dans la préparation de l'hydrate ammonique ; mais alors on doit le purifier du fer qu'il contient en quantité notable, et qui pourrait nuire aux usages auxquels on le destine. A cet effet, on le fait dissoudre à chaud ; et pendant que le liquide est bouillant, on y ajoute, par gouttes, une dissolution étendue de *chlorure de chaux* p 24, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Ce point atteint, on sépare le précipité par une filtration de la liqueur, et l'on a un chlorure calcique tout-à-fait pur. Il renfermerait tout au plus un peu de *chlorure de chaux*, si l'on avait négligé d'employer ce dernier avec précaution. On l'en débarrasserait au besoin, en rendant la liqueur légèrement acide, et en la faisant bouillir ensuite.

§ 142. **Applications.** Le chlorure calcique, par sa grande affinité pour l'eau, est employé comme corps hygroscopique ; il sert à la formation d'autres chlorures, par la double décomposition qu'il éprouve en présence des sulfates. Ce chlorure et le nitrate calcique étant constamment amenés à l'état soluble par les opérations de purification qu'on leur fait subir, il convient de doser la quantité de chaux qu'ils renferment, afin de pouvoir les employer en proportions déterminées. On se contente ordinairement d'en dessécher un volume donné ; mais ce moyen est

imparfait. Il vaut mieux, après l'avoir évaporé en partie, transformer le résidu en sulfate au moyen de l'acide sulfurique pur employé en excès ou du sulfate ammonique également pur. Le sulfate calcique, calciné et pesé, fait connaître la quantité de chaux qui se trouve dans un volume de ces dissolutions, et l'on est en mesure de s'en servir en quantités proportionnelles à leurs équivalents.

*Acétate calcique.*

Formule. . . . . . . $\bar{A}$ Ca

Équivalent. . . . . . 999,21

§ **143**. On fait cet acétate en saturant de l'oxide ou du carbonate calcique par l'acide acétique, ou par la vapeur de vinaigre (procédé de M. Maire). La liqueur qu'on obtient ainsi contient toujours un peu de fer qui provient du composé calcique dont on a fait usage pour la préparer. On la purifie en la neutralisant, en la faisant bouillir et en y ajoutant quelques gouttes de chlorure de chaux; il se produit sur-le-champ un précipité floconneux, de couleur rouille; dès que ce dernier cesse de se former, on cesse d'y mettre du chlorure de chaux.

L'acétate calcique peut être employé dans cet état; il suffit de doser exactement la quantité de chaux qui se trouve dans un volume quelconque, dans 5 c. c., par exemple. La quantité de la base étant connue, on sait combien il y a d'acétate dans un litre, et l'on est ainsi à même de l'utiliser en proportions déterminées; mais, pour plus de commodité, comme on l'emploie toujours sous l'influence de l'eau dans la préparation des mordants, il convient de l'étendre ou de le concentrer de manière que sous un litre il s'en trouve toujours une quantité suffisante pour absorber celle des autres substances qui concourent à la préparation de ces mordants.

§ **144**. **Applications.** L'acétate calcique concourt à la formation d'autres acétates, par la double décomposition qu'il éprouve en présence des sulfates solubles, tels que les sulfates aluminique et ferrique, etc.

# CHAPITRE XV.

## MAGNÉSIUM, YTTRIUM, CÉRIUM, GLUCINIUM, URANE ET TITANE.

§ 145. Jusqu'à ce jour, ces métaux n'ont fourni aucun composé applicable à l'impression des toiles. On pourrait utiliser les composés oxidés des trois derniers, s'ils n'étaient pas si chers et par suite si rares même dans les laboratoires.

Une petite quantité d'oxide glucinique mis en liberté en présence d'une grande quantité d'oxide aluminique à l'état d'hydrate, a la propriété de changer l'aspect physique de ce dernier, et de lui donner une translucidité qu'il n'avait point lorsqu'il ne renfermait pas de glucine.

La magnésie possède ce même pouvoir, mais à un moindre degré, et en contact avec l'alumine, toutes deux à l'état naissant, favorise la solubilité de cette dernière base, et par conséquent modifie ses propriétés chimiques.

Plusieurs composés uraniques sont colorés, et pourraient être utilisés en raison de ce caractère.

Le titane, par l'analogie que ses composés offrent avec l'étain, serait certainement susceptible de recevoir des applications nombreuses, particulièrement à l'état d'oxide titanique, par suite de la propriété dont jouit cet oxide de se combiner avec les matières colorantes et de passer facilement, pour ainsi dire à l'instant même, de l'état soluble à un état isomère où il est complétement insoluble.

# CHAPITRE XVI.

## ALUMINIUM ET SES COMPOSÉS.

ALUNS, HYDRATE ALUMINIQUE, SULFATE ALUMINIQUE, SULFATE TRI-ALUMINIQUE, NITRATE ALUMINIQUE, CHLORURE ALUMINIQUE, ACÉTATE ALUMINIQUE, ALUMINATE POTASSIQUE.

### *Sulfate aluminico-potassique hydraté.*

Formule. . . . . $\dddot{S}^3 \dddot{Al} + \dddot{S} \dot{K} + 24 H^2 O$
Équivalent. . . . 5566

§ 146. Ce composé, que le commerce fournit en abondance, est généralement connu sous le nom d'*alun*. On accompagne souvent cette dénomination de noms spécifiques qui en indiquent l'origine ou la composition. Il y a l'*alun de roche*, ou de *rocco*, en Syrie : c'est le plus anciennement connu en Europe ; l'*alun de Rome*, qui a joui pendant fort longtemps dans le commerce d'une réputation justement méritée (1) ; l'alun *artificiel* ou *français*, qui s'obtient, soit par l'exposition à l'air de schistes alumineux et pyriteux, soit par la combinaison directe de l'acide sulfurique avec certaines argiles et la potasse ; l'*alun à base d'ammoniaque*, composé dans lequel le sulfate potassique est complétement remplacé par le sulfate ammonique, sans que la forme et les principales propriétés de l'alun soient altérés ; l'*alun ammoniacal*, qui contient des proportions variables de sulfates ammonique et potassique ; l'*alun à base sodique*, dans lequel les sulfates potassique et ammonique sont remplacés par le sulfate sodique. Enfin, l'on connaît encore l'*alun cubique*, qui a pour base le sulfate potassique ou le sulfate ammonique,

---

(1) C'est à un Génois, Jean de Castros, qu'on doit la découverte de l'alun de Rome. Explorant la Syrie, et notamment le lieu où l'on fabriquait de l'alun, il fut frappé d'y voir une végétation identique à celle des environs de la Tolfa. De retour chez lui, il fit des recherches et découvrit la mine d'alun qui eut depuis une si grande célébrité.

ou un mélange de ces deux sels, et qui, contenant proportionnellement une plus grande quantité d'alumine que l'alun ordinaire, jouit de propriétés que ce dernier ne possède point.

§ 147. Sous ces différents noms spécifiques, on représente des composés salins de l'ordre le plus élevé (les sels doubles hydratés, voyez notre *Intr.* à l'Ét., p. 18-205), résultant de l'union de 1 éq. de sulfate aluminique $\dddot{S}^3\,\dddot{Al}$ avec 1 éq. d'un sulfate RO, plus une certaine quantité d'eau. Ce dernier sulfate peut être :

1 équivalent . . . . . . . . . $\dddot{S}\,\dot{K}$
1 équivalent . . . . . . . . . $\dddot{S}\,\dot{Am}$
1 équivalent, mélange . . . . $\dddot{S} + x\,\dot{Am} + y\,\dot{K}$
1 équivalent, mélange . . . . $\dddot{S} + x\,\dot{Am} + y\,\dot{K} + 2\,\dot{Fe}$

Le sulfate sodique n'y figure que dans des circonstances assez rares, vu la grande solubilité de l'alun sodique dans l'eau. Il y a donc un élément variable dans l'alun : c'est le sulfate qui a pour base un oxide de la formule RO. L'autre élément, le sulfate aluminique $\dddot{S}^3\,\dddot{Al}$, peut quelquefois aussi, dans des cas particuliers, être remplacé par des quantités variables, mais proportionnelles, d'un sulfate dont la base a pour formule $R^2O^3$, tel que le sulfate ferrique et surtout le sulfate chromique.

Ces aluns, quelles que soient les proportions respectives d'oxide potassique ou ammonique qu'ils renferment, cristallisent avec la même proportion d'eau (24 éq.), et affectent constamment la forme d'un octaèdre régulier. D'autres contiennent, outre les éléments constitutifs que nous venons d'énoncer, une certaine quantité d'hydrate aluminique dont les proportions peuvent singulièrement varier, et dont il serait difficile d'assigner l'arrangement moléculaire. Quel que soit cet arrangement, la présence d'un excès d'hydrate aluminique dans l'alun exerce toujours une influence qui mérite d'être prise en considération : ainsi, la forme de ces aluns varie depuis celle d'un cube octaèdre jusqu'à celle d'un cube parfait, qui correspond à la composi-

tion de l'alun le plus riche en alumine tout en conservant sa solubilité. Outre ces différences de forme, il y en a de plus importantes dans la manière dont ces deux sels se comportent avec l'eau.

L'alun octaédrique se dissout dans l'eau, et sa dissolution, évaporée directement à une température + 100°, ne se trouble point et fournit des cristaux de forme octaédrique identiques à ceux qu'on avait préalablement dissous.

L'*alun cubique* se dissout aussi complétement dans l'eau, pourvu que la température ne dépasse pas 40°, car à partir de ce point, sa dissolution se trouble et laisse déposer du sulfate tri-aluminique. Si elle a été plus ou moins chauffée au-dessus de ce degré, et par conséquent dépouillée de l'excès d'hydrate aluminique qui s'y trouve, elle ne fournit plus de cristaux *cubiques*, mais des cristaux *cubo-octaédriques*, et octaédriques seulement si elle a été portée à l'ébullition.

Un travail de Leblanc, publié *Journal de physique*, t. XXX, p. 241, établit nettement les circonstances dans lesquelles ces deux espèces de sels peuvent se former et exister. Dans une première expérience, ce chimiste fit bouillir une solution d'alun de roche (alun octaédrique) avec une certaine quantité d'alumine; il se forma un magma, et l'évaporation spontanée de la liqueur ne donna que quelques cubes. Ayant répété cette expérience, mais en faisant agir l'alumine dans une solution d'alun à la température ordinaire de 15 à 20°, il retrouva, après une évaporation spontanée, de l'alun cubique en très grande quantité, et qui était d'une grande transparence toutes les fois que l'expérience avait été faite avec soin. Cet habile observateur avait parfaitement constaté qu'un excès d'hydrate aluminique avait pour effet de précipiter toute l'alumine à l'état de sel micacé. La composition de ce sel n'ayant pas été donnée par Leblanc, nous ne pouvons dire s'il avait obtenu du sulfate tri-aluminique, ou un mélange dudit sel avec un autre alun plus riche en alumine et *insoluble*, qui a été obtenu par Vauquelin dans

des circonstances à peu près semblables à celles où Leblanc a opéré, et dont la formation a été confirmée plus tard par Anatole Riffault. Cet alun serait formé de $3\,\dddot{S}\,\dddot{Al} + \dddot{S}\,\dot{K} + 9\,H^2O$, et pourrait être représenté par l'alun ordinaire anhydre ($\dddot{S}^3\,\dddot{Al} + 3\,H^2O) + \dddot{S}\,\dot{K}$, combiné avec 2 équivalents d'hydrate aluminique $2\,(\dddot{Al} + 3\,H^2O.)$ Quoi qu'il en soit de la composition de ce sel *micacé* découvert par Leblanc, il est à remarquer qu'en le faisant dissoudre dans une solution d'alun octaédrique, ce chimiste obtint, par une évaporation spontanée, un très bel alun cubique.

D'après les expériences qui précèdent, et en faisant abstraction du sulfate alcalin qui sert de base à l'alun, on peut établir qu'il existe trois espèces d'aluns : l'un, soluble, qui contient les éléments du sulfate aluminique neutre, et les deux autres, dont l'un seulement est soluble, qui renferment ces mêmes éléments, plus une certaine quantité d'hydrate aluminique en excès, et se forment toutes les fois que l'alumine, en présence de l'alun ordinaire, se trouve à une température inférieure à + 60°.

Naturellement coloré à sa surface par une légère couche d'oxide ferrique, l'alun de *Rome* était facilement reconnu par les teinturiers, qui repoussaient tous les autres aluns. Présumant que la préférence qu'on accordait à cet alun était une affaire d'imagination et de caprice, les fabricants d'alun eurent l'idée de colorer artificiellement l'alun ordinaire par le même oxide, pour lui donner, comme on le disait alors, un *certificat d'origine*. On croyait pouvoir se permettre cette supercherie, qui eut momentanément un grand succès, parce que d'une part MM. Thénard et Roard venaient de démontrer par expérience que l'alun français, bien épuré et exempt de sels de fer, produit des teintes aussi pures et aussi intenses que celles qu'on obtient de l'alun de *Rome*, et que d'une autre M. Vauquelin prétendait que la composition de ces deux aluns était identique, proposition qui n'est plus admise aujourd'hui.

L'alun de *Rome* est basique ; sa dissolution, opérée à + 30°

et portée ensuite à une température plus élevée, se trouble en laissant un dépôt de sulfate tri-aluminique. Il doit sa couleur rosée à l'oxide ferreux, qui, s'oxidant peu à peu au contact de l'air, passe à l'état d'oxide ferrique, et se trouve déplacé par l'oxide aluminique.

Si, pendant un certain temps, l'on a confondu des aluns si différents, cela tient, comme le fait remarquer M. Chevreul, à ce que l'on comparait les aluns à l'aide de dissolutions faites à chaud, circonstance où l'alun de *Rome* se transforme en alun ordinaire.

Comme l'alun est la base de toutes les couleurs tendres formées par la garance, la cochenille et les matières colorantes jaunes, le fabricant a le plus grand intérêt à s'assurer qu'il ne contient pas un sel de fer, qui ferait passer les couleurs roses au lilas et les couleurs jaunes à l'olive. Pour y reconnaître le fer, on prépare une dissolution concentrée d'alun, dans laquelle on verse de l'infusion de noix de galle. Si, au bout de plusieurs heures, la liqueur ne s'est point colorée en *rose violacé* ou en *violet*, on en peut hardiment conclure qu'il n'y a pas de fer ou qu'il y en a très peu. Toutefois, comme l'alun, qui est très acide, peut empêcher ou rendre difficile la coloration, par la noix de galle, de la dissolution dont nous venons de parler, et qu'on serait souvent induit en erreur par ce procédé, nous en proposons un autre qui nous semble plus sûr, et qui consiste à verser dans cette dissolution une certaine quantité d'acide tartrique pur, puis à saturer cette dissolution avec un excès d'hydrate ammonique, à l'introduire ensuite dans un flacon bouché à l'émeri, en y ajoutant quelques gouttes de sulfure ammonique. Si le fer y est en quantité tant soit peu notable, il se forme un précipité noir; s'il ne s'y trouve qu'en faible proportion, il n'y a qu'une simple coloration de la liqueur en noir verdâtre; mais au bout d'un certain temps, un précipité noir se dépose au fond du flacon, et le liquide devient transparent. On recueillera au besoin ce dépôt noir et on le dissoudra dans

un acide, afin de pouvoir, à l'aide des réactifs qui servent à caractériser le fer, démontrer la présence de ce métal dans l'alun.

Quelques chimistes recommandent l'emploi des cyano-ferrures, prussiate jaune et rouge; mais ces réactifs ne sont point assez fidèles lorsqu'il s'agit de constater seulement des traces de fer, attendu que dans ce cas la réaction ne s'effectue qu'au bout d'un certain temps, et que le précipité bleu ou bleuâtre qu'on observe quelquefois n'est le plus souvent que le produit de la décomposition du cyano-ferrure par l'acide libre de l'alun.

Le fabricant d'indiennes n'est pas moins intéressé à connaître l'état de saturation de l'alun, afin de régler la quantité d'acétate ou de toute autre substance saturante qu'il doit ajouter à l'alun; autrement il est exposé à préparer des mordants qui, toutes circonstances égales d'ailleurs, se combinent très différemment avec les tissus. Au moyen d'une liqueur titrée de carbonate sodique, on connaît parfaitement quelle est la proportion d'acide libre que renferme l'alun.

L'alun est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, car cent parties d'eau à 19° ne dissolvent que 9,01 d'alun, tandis que la même quantité à 100° en dissout 75.

§ 148. Si la séparation du fer qui accompagne l'alun brut avait lieu, ce qui ne serait pas impossible, autrement que par des cristallisations répétées, on pourrait alors fabriquer de l'alun à base de soude, et le consommateur y trouverait, avec l'avantage de le payer moins cher, celui d'opérer sur une substance très soluble à froid, et qui, en dissolution concentrée, ne serait pas sujette à cristalliser comme l'alun à base de potasse.

§ 149. **Applications.** L'alun est la principale matière première de laquelle dérivent directement ou indirectement toutes les préparations aluminiques. Il est employé directement comme mordant dans la fabrication du rouge turc; il est la base d'un grand nombre de couleurs d'application, et sert en outre à

former tous les mordants aluminiques, acides ou alcalins. Quelquefois aussi il entre dans la préparation des toiles sur lesquelles on veut imprimer des couleurs d'application (voyez les couleurs *Vapeur*); enfin on en fait usage pour réserver des parties blanches dans la teinture en bleu de cuve, pour nuancer le bleu de Prusse, et pour former la base de certains verts.

*Hydrate aluminique.*

Formule. . . . . . . $\dddot{Al} + 3\ H_2O$

Équivalent. . . . . . 979,77

§ 150. Ce composé naturel est désigné par les naturalistes sous le nom de gibbsite. L'hydrate aluminique qu'on prépare dans les laboratoires renferme une plus grande quantité d'eau. Au lieu de 3 éq. que contient le premier, il paraît en contenir 8; du moins est-ce la quantité d'eau qu'il retient lorsqu'il est desséché à la température de 20 à 25°. On l'obtient en décomposant à froid une solution d'alun par une addition de carbonate potassique ou sodique ou d'hydrate ammonique suffisante pour rendre la liqueur alcaline. Le sulfate aluminique de l'alun se trouve ainsi complétement détruit, et l'oxide aluminique mis en liberté se combine avec l'eau qui est en présence, pour constituer l'hydrate. Celui-ci doit être lavé par décantation à plusieurs reprises; on le met égoutter ensuite sur une toile ou sur une chausse, pour en séparer les sulfates alcalins.

Dans cette préparation, le degré de dilution de la dissolution d'alun et la température à laquelle on opère peuvent exercer une influence très grande sur les propriétés physiques et chimiques de l'alumine hydratée, qui s'obtient sous forme de gelée opaque ou transparente.

Cette gelée, exposée à l'air et à des températures plus ou moins élevées, perd de son eau et subit des modifications physiques qui ont fixé d'une manière toute particulière l'attention de M. Théodore de Saussure. D'après ce chimiste, en précipitant par l'ammoniaque une solution saturée d'alun, on obtient un précipité qui, bien lavé et desséché à l'air, a l'aspect

d'une terre blanche, légère, friable, très spongieuse, happant à la langue, et qui constitue pour lui l'*alumine spongieuse*.

Cette dernière retient invariablement 58 p. 0/0 d'eau, qu'elle perd lorsqu'elle est portée au rouge, mais à une chaleur inférieure à celle où l'argent entre en fusion.

En faisant cette même préparation avec une solution d'alun très étendue d'eau, on obtient un hydrate qui, lavé et séché à l'air, se présente en masse transparente et colorée en jaune. En fragments un peu volumineux, elle possède une des propriétés du soufre, celle de sauter en éclats par l'effet de la chaleur de la main. Elle n'a pas l'aspect terreux, ne happe point à la langue; par sa cassure lisse et conchoïde elle ressemble à de la gomme arabique ou à une gelée desséchée; enfin elle occupe un volume dix fois moindre que celui de l'alumine spongieuse. M. de Saussure la désigne sous le nom d'*alumine gélatineuse*, qui renferme comme la précédente 58 p. 0/0 d'eau. La chaleur rouge la plus élevée n'en opère pas la décomposition complète; en effet, à la température de 130° pyromètre de Wedgwood, elle retient de 10 à 15 p. 0/0 d'eau qu'on ne peut lui enlever. Ces faits doivent être pris en sérieuse considération toutes les fois que l'hydrate d'alumine est déplacé d'une combinaison pour jouer ensuite par lui-même un rôle chimique, et particulièrement celui de mordant.

§ 151. **Applications.** L'hydrate aluminique sert à préparer directement tous les sels aluminiques qu'on ne peut pas obtenir par une double décomposition de l'alun ou du sulfate aluminique. On l'emploie encore pour produire certains verts d'impression. (Voyez *Verts faïencés*.)

*Sulfate aluminique.*

Formule. . . . . $\dddot{S}^3 \dddot{Al}^2 + 18\ H^2\ O$

Équivalent. . . . 4170,46

§ 152. Pendant longtemps on a vainement cherché à donner à ce sel un degré de pureté qui permît aux fabricants de l'employer

avec autant de succès que l'alun épuré, dont on fait une si grande consommation. Ce problème est résolu depuis quelques années, car à l'heure qu'il est plusieurs fabricants de produits chimiques des environs de Paris préparent et livrent à la consommation des quantités assez considérables de sulfate aluminique pur. C'est parce qu'il a été reconnu tel, qu'il est à bas prix et qu'il est riche en alumine, que plusieurs fabricants d'indiennes le substituent à l'alun.

Quoique, sous ces divers rapports, il puisse y avoir avantage pour le consommateur à préférer le sulfate aluminique à l'alun, il y aurait cependant à examiner si dans la fabrication en grand de ce produit on retrouvera toujours les mêmes quantités d'acide et d'eau, vu que si la composition de ce sel devait varier, on ne pourrait plus compter sur le bon résultat des opérations dans lesquelles il concourrait comme agent. Sous ce dernier point de vue ainsi que sous celui du prix de revient d'une couleur, nous croyons qu'il vaudrait mieux substituer, tant à l'alun qu'au sulfate aluminique, un composé aluminique (*le sulfate trialuminique*) qui dispenserait d'avoir recours à l'acétate ou au pyrolignite plombique dans la préparation des mordants aluminiques. (Voyez *Mordants*.)

Aucune préparation n'est plus facile que celle du sulfate aluminique; car elle consiste simplement à traiter à une température de 70 à 80°, par l'acide sulfurique étendu, de l'argile légèrement calcinée. L'acide silicique de l'argile se trouve mis en liberté, tandis que l'oxide aluminique, avec un peu d'oxides ferreux et calcique, entre en dissolution à l'état de sulfates. Mais sa purification, et surtout sa séparation d'avec le fer, présentent des difficultés. L'oxide ferrique seul peut être déplacé par l'oxide aluminique; par conséquent, le fer qui se trouve dans l'alun doit passer à l'état de sel ferrique pour être isolé par l'oxide aluminique. Il faut donc premièrement faire intervenir un agent oxidant capable de transformer en sel ferrique tout le sel ferreux qui souillait le sulfate aluminique; en second lieu,

ajouter une certaine quantité d'alumine après l'oxidation. pour précipiter tout l'oxide ferrique. On arriverait bien à ce but en employant seulement du chlorure de chaux, puisque. dans ce cas, celui-ci oxidant le fer, l'oxide ferrique est la première base déplacée par la chaux ; mais au moment où tout le fer est séparé complétement, on devrait cesser d'ajouter du chlorure de chaux : sans cette précaution, on décomposerait le sulfate aluminique.

§ 153. **Applications.** Jusqu'à présent ce sel n'a été employé qu'à la fabrication de l'alun et à la préparation de l'acétate d'alumine par double décomposition ; mais sa fabrication et sa purification méritent de fixer l'attention des chimistes industriels.

*Sulfate tri-aluminique.*

Formule . . . . . $\dddot{S}\ \dddot{Al}\text{-}\ \dot{H}^3 + 6\ H^2\ O$
Équivalent. . . . 2149,4

§ 154. Ce sel, qui existe dans la nature, se prépare aussi dans les établissements d'indiennes, et de la manière suivante : à une solution d'alun saturée à une température inférieure à 30° on ajoute peu à peu du carbonate potassique ou sodique, en remuant avec soin le mélange jusqu'à ce qu'on ait saturé l'acide de l'alun, de manière à transformer celui-ci en alun *cubique* ou basique soluble. On reconnaît que l'on est arrivé à ce terme lorsque le précipité formé par l'addition du carbonate alcalin cesse de se redissoudre, quoique constamment agité dans le liquide. Il faut alors porter à l'ébullition cette solution d'alun saturée ; elle se trouble bientôt et donne un précipité abondant de sulfate aluminique tribasique, qui peut, selon les circonstances de l'opération, se combiner avec un nouvel équivalent d'alumine hydraté et former le composé $\dddot{S} + 2(\dddot{Al}\text{-}\ 6\ H^2\ O)$. M. Daniel Koechlin a signalé dans cette opération la formation d'un composé qui, au lieu d'être tri ou sex-basique, serait octo-basique, formé de 22.61 d'acide sulfurique, et 77.39

d'alumine ; mais il y a évidemment erreur, car il n'existe aucun composé salin aluminique, formé sous l'influence de l'eau, qui ne renferme lui-même de l'eau d'hydratation ; si donc M. D. Koechlin n'en a pas trouvé dans le composé qu'il a analysé, cela tient sans doute à ce que l'hydrate aluminique qu'il avait recueilli pour doser l'alumine, ou n'a pas été porté à une chaleur suffisante pour perdre toute son eau, ou se trouvait dans cet état isomérique où il n'abandonne plus l'eau qu'il contient, à quelque température que ce soit, en sorte qu'on aura pris pour de l'aluminé anhydre, et pesé comme telle, de l'alumine hydratée. Du reste, ce sous-sel se dissout parfaitement dans les acides. Dans les fabriques de toiles peintes, on en opère la dissolution au moyen de l'acide acétique, ou, pour plus d'économie, d'un mélange de chloride hydrique et d'acide acétique.

§ 155. **Applications.** Le sulfate tri-aluminique sert à composer, avec l'acide acétique, le mordant le plus alumineux et le plus fort que l'on connaisse. Quand on vient à le former sous l'influence d'un bain colorant, il entraîne dans sa précipitation la matière colorante, et constitue alors des laques qui ont, sur beaucoup d'autres, l'avantage de se dissoudre facilement dans les acides.

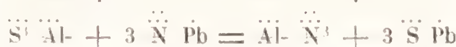
*Nitrate aluminique.*

Formule. . . . . . $\ddot{N}^3 \dddot{Al} + Aq$
Équivalent. . . . . 2673,44

§ 156. Ce sel, que l'on obtient par plusieurs procédés, est toujours un produit de laboratoire. On le prépare en dissolvant l'hydrate aluminique dans l'acide nitrique ou par la double décomposition du sulfate aluminique au moyen du nitrate plombique ou calcique, d'après les deux formules ci-après :

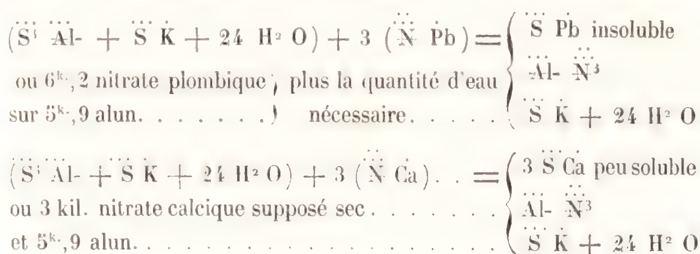


$$\dddot{S}^3 \dddot{Al} + 3 \ddot{N} Ca = \dddot{Al} \ddot{N}^3 + 3 \dddot{S} Ca$$



$$\dddot{S}^3 \dddot{Al} + 3 \ddot{N} Pb = \dddot{Al} \ddot{N}^3 + 3 \dddot{S} Pb$$

Enfin, sans avoir égard aux sels potassique ou ammonique qui font partie de l'alun, on emploie ce dernier, dont on décompose le sulfate aluminique par des quantités équivalentes de nitrate plombique ou calcique, et l'on n'a pour cela qu'à suivre l'une ou l'autre des équations suivantes :

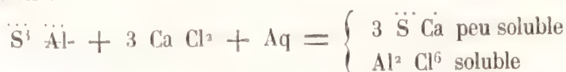


§ 157. **Applications.** Le nitrate aluminique a été peu employé jusqu'à présent ; on lui préfère d'autres sels aluminiques qui cèdent beaucoup plus facilement leurs bases : on s'en sert cependant comme d'acide faible (jaune avec orange de chrome) ; et nous verrons que dans la fabrication du genre *couleurs conversions*, il recevrait d'utiles applications.

*Chlorure aluminique.*

Formule. . . . . . . $Cl^6$ Al- + Aq
Équivalent . . . . . 1670,29

§ 158. Dans les fabriques, ce composé est connu sous le nom d'hydro-chlorate et même de muriate d'alumine. On le prépare presque toujours en dissolvant l'hydrate aluminique dans le chloride hydrique pur (acide hydro-chlorique), et en évaporant la dissolution suivant le degré de concentration auquel on veut en faire usage. Il peut aussi être le résultat de la décomposition du sulfate aluminique par le chlorure calcique, d'après l'équation :



Enfin on peut l'obtenir mélangé avec les sels potassique ou

ammonique de l'alun, en décomposant 1 éq. de ce dernier par 3 éq. de chlorure calcique.

§ 159. **Applications.** Comme le chlorure aluminique cède assez facilement une partie de sa base aux tissus, il est quelquefois employé comme mordant; mais si ce mordant est appliqué sans inconvénients aux tissus de soie et de laine (couleurs vapeurs), il ne l'est pas toujours sans danger aux tissus végétaux, attendu que le chloride hydrique qui est mis en liberté pendant la combinaison de l'alumine à l'étoffe, et qui est sans action sur les premiers, peut au contraire attaquer les seconds.

*Acétate aluminique.*

Formule. . . . . . . . $\overline{A}^3\ \dddot{Al} + Aq$
Équivalent. . . . . . . 2571,90

§ 160. Ce sel, qui est toujours un produit de laboratoire, est plus ou moins pur et concentré, suivant les procédés que l'on emploie pour l'obtenir. On le forme : 1° en faisant macérer pendant plusieurs jours, à une température qui ne doit pas dépasser 40 à 50°, l'hydrate aluminique pur dans l'acide acétique ou dans le vinaigre; l'alumine se dissout toujours dans l'un ou dans l'autre, à moins qu'elle ne se trouve dans l'état isomérique, où, comme nous l'avons dit plus haut, elle est peu soluble dans les acides; 2° en décomposant 1 éq. de sulfate aluminique par 3 éq. d'acétate plombique, d'après la formule $(\dddot{S}\ \dddot{Al}\ 3\ \dot{H}) + 3\ (\overline{A}\ \dot{Pb}\ 3\ H^2O) = 3\ \dddot{S}\ \dot{Pb}$ insoluble $+ \overline{A}^3\ \dddot{Al}\ 3\ \dot{H}$ + aq. soluble.

Dans cette formation de l'acétate aluminique par double décomposition, l'acétate plombique peut être remplacé par l'acétate barytique, et même par l'acétate calcique. Faisons remarquer toutefois qu'en employant ce dernier sel, il reste toujours en dissolution une certaine quantité de sulfate calcique qui n'est pas, comme les sulfates plombique et barytique, complétement insoluble. Une dissolution d'acétate aluminique exempte de matières étrangères, peut, d'après M. Gay-Lussac, être chauffée

à l'ébullition sans se troubler ; mais il n'en est plus ainsi lorsqu'elle se trouve mélangée à d'autres dissolutions salines, au sulfate potassique, par exemple ; car alors elle se trouble par la chaleur en donnant lieu à un phénomène remarquable : le précipité qui s'était d'abord formé se redissout par le refroidissement, pourvu qu'on ait la précaution d'agiter la liqueur. Par une cause qui nous est encore inconnue, l'acétate d'alumine se trouble à la température ordinaire ; et dans cette circonstance, le précipité ne se redissout plus ni dans la liqueur ni même dans une nouvelle partie d'acide.

§ 361. **Applications.** L'acétate aluminique *pur* étant un excellent mordant, a été quelquefois employé comme tel ; mais, en général, on lui substitue l'acétate aluminique *impur*, formé, comme nous le verrons plus tard, de proportions convenables d'alun et d'acétate, ou pyrolignite plombique, calcique ou sodique. (Voyez *Mordants d'alumine*.)

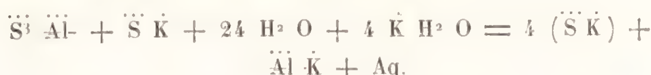
*Aluminate potassique et sodique.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . . . . . . | $\dddot{\overline{Al}}\ \dot{Ka}\ \dddot{\overline{Al}}\text{-}\dot{Na}$ |
| Équivalent . . . . . . . . . . | 1231 — 1032 |

§ 162. J.-M. Haussmann est le premier qui ait fait connaître la préparation et l'emploi de ces combinaisons en qualité de mordants ; mais ce n'est que longtemps après lui que les fabricants d'Angleterre les ont accréditées en France, par l'usage qu'ils en faisaient pour les impressions du rose au rouleau.

Ces composés, dans lesquels l'oxide aluminique joue le rôle d'un véritable acide, s'obtiennent par deux procédés : l'un consiste à dissoudre à chaud l'hydrate aluminique dans l'hydrate potassique ou sodique, et à ajouter du premier de ces hydrates jusqu'à ce que la lessive alcaline se refuse à en dissoudre davantage. En saturant 2 à 3 grammes de cette dissolution par un peu d'acide nitrique, puis en précipitant l'alumine par le bicarbonate ammonique, on obtient un précipité qui, lavé et

calciné, fait connaître la proportion d'oxide aluminique dissous. Quant à la liqueur qui contient le nitrate ammonique et le nitrate potassique ou sodique, on y ajoute un excès d'acide sulfurique pur, ou mieux encore du sulfate ammonique. On calcine, et il ne reste plus que des sulfates potassique ou sodique, qui sont seuls stables dans cette circonstance, parce que les sels ammoniacaux sont complétement destructibles ou volatils. Le poids de ces sels fait connaître la proportion d'alcali, et l'on sait par suite quel est le rapport de l'oxide aluminique avec la potasse ou la soude, et celui de ces corps avec l'eau qui les tient en combinaison. Ce procédé n'est plus en faveur. L'autre procédé est plus économique; il consiste à dissoudre dans une lessive d'hydrate potassique une certaine quantité d'alun; ce dernier se trouve décomposé, et il y a formation de sulfate et d'aluminate potassiques d'après l'équation



$$\dddot{S}^3 \dddot{\bar{Al}} + \dddot{S}\dot{K} + 24\ H^2O + 4\ \dot{K}\ H^2O = 4\ (\dddot{S}\dot{K}) + \dddot{\bar{Al}}\dot{K} + Aq.$$

Comme l'aluminate ne cristallise qu'avec beaucoup de peine, contrairement au sulfate, en concentrant la liqueur jusqu'à un certain degré, la majeure partie de ce dernier sel se dépose imprégnée d'aluminate potassique qui reste en dissolution. On le met égoutter sur un entonnoir, et on le lave avec un peu d'eau, afin de faire servir cette eau de lavage à la préparation d'une nouvelle quantité d'aluminate.

D'après M. Daniel Koechlin, l'aluminate potassique peut s'obtenir par le procédé suivant :

On forme une lessive d'hydrate potassique en décomposant, avec les précautions que nous avons indiquées page 113, 80 kilogrammes potasse d'Amérique par 32 kilogrammes chaux vive, et la quantité d'eau suffisante pour favoriser une double décomposition. Les premières lessives, réunies aux eaux de lavage, sont soumises à l'évaporation jusqu'à ce que la liqueur marque 35° à l'aréomètre. Dans 100 litres de cette

lessive concentrée et bouillante on fait dissoudre 41 kilogrammes d'alun pulvérisé grossièrement. Par le refroidissement de la liqueur, la majeure partie du sulfate potassique se cristallise. Après un repos suffisant, la partie claire est décantée, et le dépôt est lavé avec un peu d'eau qu'on réunit à la liqueur première; de cette manière, on obtient une dissolution contenant de l'aluminate potassique, plus, un excès d'hydrate potassique, une petite quantité de sulfate potassique, et enfin tous les sels étrangers qui se trouvaient dans le carbonate potassique dont on a fait usage pour la préparation de la lessive caustique.

Dans le dosage ci-dessus, il y a un grand excès de potasse, car pour décomposer les 41 kilogrammes d'alun, il ne faudrait théoriquement que 20 à 21 kilogrammes d'hydrate potassique pur; or, en calculant la quantité d'hydrate d'après le degré aréométrique de la liqueur, on trouvera qu'il y en a environ 30 à 35 kilogrammes dont, à la vérité, il faut défalquer le poids des sels étrangers.

On prépare l'aluminate sodique par un procédé semblable; mais, comme le sulfate sodique se sépare moins bien que le sulfate potassique, on emploie de préférence des parties égales de soude et de potasse; cette dernière se retrouve entièrement à l'état de sulfate.

§ 163. **Applications.** Ces composés sont employés comme mordants pour roses et rouges garancés, et aussi, mais plus rarement, pour d'autres couleurs.

### *Terre de pipe.*

§ 164. Cette espèce d'argile, qu'on trouve dans le commerce sous forme de poudre ténue d'un blanc légèrement jaunâtre, est douée au plus haut degré de la propriété de happer à la langue. On emploie la terre de pipe en très grande quantité pour épaissir les couleurs, surtout celles qui doivent faire fonction de réserves : le rôle de cette matière est essentiellement mécanique.

# CHAPITRE XVII.

## DU FER ET DE SES COMPOSÉS.

OXIDE FERRIQUE, CHLORURE FERREUX, SULFATES FERREUX ET FERRIQUE, NITRATES FERREUX ET FERRIQUE, ACÉTATES ET PYROLIGNITES FERREUX ET FERRIQUE.

§ 165. Avec les composés de l'alumine, ceux du fer sont ceux qui jouent le plus grand rôle dans la teinture et l'impression, où ils sont utilisés soit comme matières colorantes proprement dites, soit comme mordants, soit enfin comme auxiliaires dans la fixation de certaines couleurs.

*Fer.*

Formule. . . . . . . . . . . Fe
Équivalent. . . . . . . . . . 339,21

§ 166. Le fer dont on fait usage dans les fabriques est ordinairement celui qui provient des débris de constructions, et que l'on appelle *vieille ferraille*. Le fer doux et l'acier, qu'on voit figurer dans quelques anciennes recettes, ne sont plus employés aujourd'hui, vu leur cherté.

Le fer entre principalement dans la préparation de certains sels de fer, tels que l'acétate, le pyrolignite, le nitrate, le chlorure ferreux, etc.

*Oxide ferrique.*

Formule. . . . . . . . . $\dddot{Fe}$
Équivalent. . . . . . . . 978,41

§ 167. L'oxide ferrique peut exister à l'état anhydre ou hydraté. A l'état anhydre, on le vend dans le commerce sous le nom d'*ocre rouge*, de *colchotar* et de *rouge d'Angleterre*. On en connaît encore une variété qui diffère des précédentes par quelques propriétés physiques : c'est la poudre à rasoir, ou oxide rouge cristallisé. A l'état hydraté, l'oxide ferrique est toujours un produit de laboratoire.

On obtient l'oxide ferrique anhydre en calcinant au rouge le sulfate ferreux ou ferrique ; ces sels, en se décomposant, dégagent un mélange de gaz sulfureux et de vapeur d'acide sulfurique anhydre, et il reste pour résidu de l'oxide ferrique.

On obtient l'oxide ferrique cristallisé (ou poudre à rasoir) en calcinant un mélange de sulfate ferreux et de chlorure sodique ; l'oxide ferrique est mis en liberté comme dans l'expérience précédente ; mais s'étant trouvé en présence d'un sel sodique fusible qui lui a fait prendre l'aspect cristallin, il affecte alors la forme de lamelles micacées. Le produit de la calcination traité par l'eau, et dont on a séparé, au moyen d'un lavage par décantation, les parties les plus ténues, donne, après un repos de quelques instants, une substance d'un brun chocolat, très douce au toucher.

On prépare l'hydrate ferrique en décomposant un sel ferrique, le nitrate, le sulfate ou le chlorure, par l'oxide potassique, sodique ou ammonique ; pendant que l'oxide ferrique, qui est insoluble, s'hydrate et se précipite, il se produit un nouveau sel soluble à base potassique, sodique ou ammonique.

§ 168. **Applications.** L'oxide ferrique, coloré par lui-même, est employé comme couleur qu'on applique sur le tissu, tantôt libre, et alors il n'y est en quelque sorte que superposé, tantôt à l'état salin, pour être ensuite déplacé par l'intervention d'une base salifiable et mis en liberté en présence du tissu avec lequel il se combine d'une manière intime. (Voyez *Impression des couleurs rouille, chamois et aventurine.*)

On se sert de l'oxide ferrique comme d'un auxiliaire dans la préparation de certaines couleurs (bleu d'application). A l'état d'hydrate on l'emploie à la préparation directe de tous les sels ferriques dont on peut avoir besoin dans une fabrique ; toutefois il ne faut pas perdre de vue que l'oxide ferrique qui a été calciné se dissout généralement fort mal ou même ne se dissout pas du tout dans les acides, suivant que la calcination a été plus ou moins avancée. Enfin nous verrons qu'un grand nombre de

combinaisons du fer, appliquées sur les tissus comme mordants, y déposent en définitive de l'oxide ferreux qui devient la base des nuances noire, violette et brune.

### *Chlorure ferreux.*

Formule. . . . . . . . $Cl^2$ Fe
Équivalent. . . . . . . 781,86

§ 169. Ce composé s'obtient par la dissolution du fer dans le chloride hydrique du commerce ; le chlore du chloride hydrique se combine avec le fer, et l'hydrogène se dégage : on laisse réagir les corps qui sont en présence jusqu'à ce que le dégagement de ce dernier cesse d'avoir lieu, et alors ou l'on emploie directement cette liqueur, ou on la fait évaporer de manière qu'elle cristallise. Le sel qu'elle fournit est d'un vert-émeraude clair, transparent d'abord, mais qui ne tarde pas à se recouvrir, au contact de l'air, d'une couche de rouille (hydrate ferrique). Ainsi préparé, le chlorure ferreux contient toujours de l'eau de cristallisation. Quand on veut l'avoir anhydre, il faut chauffer du fer au rouge, dans un tube de grès ou de porcelaine, et y faire arriver du gaz chloride hydrique ; le chlore se combine encore au métal pour former un chlorure fixe, et l'hydrogène mis en liberté se dégage.

§ 170. **Applications.** Le chlorure ferreux est spécialement employé comme corps désoxidant (agent réducteur); il sert aussi à produire une couleur rouille, qu'on imprime sur les tissus végétaux. (Voyez fond *Bistre* enluminé.)

### *Sulfate ferreux.*

Formule. . . . . $\dddot{S}\,\dot{F}e + 6\ H^2\ O$
Équivalent. . . . 1615,25

§ 171. Ce sel cristallisé, tel qu'il se trouve dans le commerce, contient 44,78 p. 0/0 d'eau ; on le connaît sous les noms de *cou-*

*perose verte*, de *vitriol vert* et de *sulfate de fer vert*. Il a deux origines essentiellement différentes.

Tantôt il provient de la dissolution du fer dans un acide sulfurique convenablement étendu, ou de l'évaporation des eaux acides dans lesquelles a eu lieu le décapage des feuilles de tôle servant à la fabrication du fer-blanc, ou enfin de la décomposition, par voie humide, du sulfate plombique à l'aide de la fonte, et alors il ne renferme généralement aucun métal étranger ; il contient tout au plus un peu de sulfate ferrique, lorsque la préparation en a été opérée lentement au contact de l'air ; tantôt il résulte de l'oxidation des schistes ou lignites pyriteux, pendant laquelle se forment simultanément des sulfates ferreux, ferrique, aluminique, potassique, ammonique et cuivrique même, quand les pyrites sont cuivreuses, et alors il n'a plus le même degré de pureté que dans les cas précédents, attendu que les sels dont nous venons de parler, et qui accompagnent le sulfate ferreux, n'en peuvent jamais être complétement séparés, malgré les cristallisations qu'on lui fait subir ; or, la présence de ces corps n'est pas sans inconvénient ; ainsi, par exemple, dans la préparation des mordants lilas et violets au moyen du sulfate ferreux, l'alumine qui pourrait se trouver dans celui-ci ferait virer au puce la nuance de ces mordants, et dans les cuves de bleu montées par le sulfate ferreux et une base salifiable, la présence du sulfate cuivrique neutraliserait, en partie du moins, les effets du sulfate ferreux.

Indépendamment de ces substances qui se rencontrent quelquefois dans le sulfate ferreux obtenu par l'oxidation des pyrites, il en est d'autres, notamment le sirop de mélasse et la noix de galle, qu'on y introduit avec intention. La mélasse, en recouvrant les cristaux de sulfate ferreux, a pour effet d'atténuer l'action de l'oxigène de l'air, qui tend à faire passer le sulfate ferreux à l'état de sulfate ferrique, dont une partie se sépare à l'état de sel basique insoluble. (Voyez notre *Int.* à l'Et., p. 329.) Au moyen d'une infusion de noix de galle, on

humecte ces mêmes cristaux de sulfate ferreux pour les colorer légèrement en gris verdâtre, et satisfaire ainsi le préjugé qui fait donner au sulfate ferreux coloré la préférence sur celui qui ne l'est pas.

§ 172. Le sulfate ferreux est assez soluble dans l'eau ; une partie de ce sel exige pour se dissoudre 2 parties d'eau à 15°, et seulement 0,75 d'eau bouillante. La dissolution doit en être sensiblement neutre au papier bleu ; si elle le rougissait, ce serait la preuve qu'elle contiendrait ou un excès d'acide sulfurique, ou du sulfate soit ferrique, soit aluminique, qui agissent comme les acides sur le papier de tournesol. Quand le sulfate ferreux est neutre, sa dissolution se trouble promptement au contact de l'air, en produisant un dépôt abondant ; quand il est acide, cette même dissolution est moins impressionnable à l'air ; le dépôt ne se forme que lentement et en petite quantité. S'il ne contient pas d'oxide ferrique, la dissolution sera précipitée par le cyanure ferroso-potassique en blanc bleuâtre, passant ensuite au bleu par le contact de l'air, et ne sera point précipitée par une infusion d'acide gallique. — S'il renferme au contraire de l'oxide ferrique, le cyanure jaune déterminera sur-le-champ dans la dissolution un précipité bleu, et l'acide gallique un précipité également bleu ou noir-bleuâtre, suivant la concentration ; s'il contient du cuivre, la dissolution, rendue légèrement acide, sera troublée par le sulfide hydrique. Le précipité qui en résultera, et qui pourrait être confondu avec celui qui se forme toujours par l'altération mutuelle du sulfide hydrique et de l'oxide ferrique, doit, à l'état salin, étant chauffé au rouge en présence de l'air, dans une petite capsule de porcelaine, laisser un résidu noir, soluble dans l'acide nitrique, et dont la dissolution présente les caractères des sels cuivriques, c'est-à-dire soit colorée en bleu ou bleu verdâtre, prenne une teinte cramoisie par le cyanure ferroso-potassique, donne un dépôt de cuivre sur une lame de fer et se colore en bleu céleste par l'ammoniaque liquide ou par le carbonate ammonique.

Quant à l'oxide aluminique, on en décèle la présence en ajoutant à la dissolution un peu d'acide tartrique d'abord, et d'ammoniaque ensuite, pour neutraliser l'oxide, puis on verse du sulfure ammonique qui précipite tout l'oxide ferreux à l'état de sulfure; l'oxide aluminique reste en dissolution, n'étant point précipité sous l'influence de l'acide tartrique. (Voyez notre *Int.* à l'Ét., p. 471-472.) Il convient d'opérer la précipitation par le sulfure ammonique dans un flacon bouché à l'émeri, afin de laisser à la liqueur le temps de se bien dépouiller du précipité; on la passe alors au travers d'un filtre de papier préalablement lavé d'abord au chloride hydrique et ensuite à l'eau distillée, afin d'enlever toutes les matières salines du papier. La liqueur est évaporée dans une capsule de platine, et le résidu solide, calciné et inciné au contact de l'air, ou mieux encore brûlé par le nitrate ammonique, doit disparaître complétement. La poudre blanche qui pourrait rester serait probablement de l'alumine; toutefois on ne serait fixé à cet égard qu'autant qu'on se serait assuré que cette poudre posséderait tous les caractères de cette substance, et que l'acide tartrique, ainsi que le sulfure ammonique employés, ne laisseraient pas eux-mêmes de résidu après évaporation, sur une lame de platine.

On enlève sans difficulté au sulfate ferreux l'excès d'acide sulfurique et les petites quantités d'oxides cuivrique ou ferrique qui peuvent l'accompagner : il suffit de dissoudre le sulfate dans l'eau, au moment de s'en servir, et de faire bouillir cette dissolution dans un vase de fonte, en y ajoutant de vieille ferraille en certaine quantité. Le fer, s'il y a excès d'acide, détermine la décomposition de l'eau et la production d'une quantité proportionnelle de sulfate ferreux; s'il y a du cuivre, ce métal est précipité; enfin, si une portion de fer tenue en dissolution se trouve à l'état d'oxide ferrique, celui-ci est réduit ou précipité à l'état de sel basique. A défaut de fer, on peut employer avec succès le sulfure ferreux.

L'oxide aluminique ne peut pas être séparé aussi facilement du sulfate ferreux : on doit donc rejeter en fabrique tout sulfate de cette esp`ce qui contiendrait de l'oxide aluminique, même en faible proportion.

§ 173. **Applications.** Il n'y a pas longtemps on faisait une grande consommation de ce sel; il n'en est plus ainsi depuis cinq à six ans. Beaucoup de fabricants qui s'en servaient pour préparer par double décomposition, au moyen de l'acétate ou du pyrolignite plombique, tout l'acétate ou le pyrolignite ferreux dont ils avaient besoin, ont fini par rejeter ce mode dispendieux de préparation. On l'emploie encore pour préparer le nitrate ferreux par la double décomposition qu'il éprouve en présence des nitrates plombique et calcique, ainsi que tous les sels ferreux solubles, pourvu qu'on ait à sa disposition le sel soluble à base barytique, plombique ou calcique de l'acide qu'on veut unir à l'oxide ferreux. (Voyez notre *Int.* à l'Ét., p. 737.)

Le sulfate ferreux sert principalement à monter les cuves d'indigo, et son action est proportionnelle à la quantité d'oxide ferreux qu'il contient, attendu que cet oxide jouit d'une tendance extrême à passer à un degré supérieur d'oxidation en désoxidant les substances qui se trouvent en présence. Le sulfate ferreux entre dans la préparation des fonds noirs et dans celle de beaucoup de mordants et de couleurs ferrugineuses.

*Sulfate ferrique.*

Formule. . . . . . . . $\dddot{S}^3 \dddot{Fe}$
Équivalent. . . . . . . 2484,90

§ 174. On obtient ce sel, qui est un produit de laboratoire, en prenant 2 équivalents de sulfate ferreux ou 1615 × 2, et 1 équivalent d'acide sulfurique ordinaire ou 613, puis la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le sulfate ferreux, et enfin de l'acide nitrique du commerce, en proportion à peu près égale à celle de l'acide sulfurique employé. On mélange le tout dans une capsule de porcelaine ; il se produit une vive réaction due à l'altération

mutuelle de l'oxide ferreux et de l'acide nitrique : on évapore jusqu'à siccité ; on calcine même légèrement le résidu afin d'expulser l'excès d'acide nitrique et de détruire autant que possible le nitrate ammonique qui se forme toujours dans cette circonstance. On peut encore traiter la dissolution de sulfate ferreux, additionnée d'acide sulfurique, par un courant de chlore ; l'eau se décompose, son hydrogène s'unit au chlore, et son oxigène transforme l'oxide ferreux en oxide ferrique ; alors, en évaporant la liqueur à siccité, et en desséchant fortement le résidu, on expulse tout le chloride hydrique.

On obtient aussi le sulfate ferrique en traitant directement le sulfate ferreux cristallisé par l'acide sulfurique concentré. On fait une pâte claire avec l'acide et le sel ferreux, et on la chauffe dans un vase de porcelaine ou de grès, de manière à déterminer la réaction ; il se dégage d'abord de l'acide sulfureux, et à mesure que la température s'élève, l'excès d'acide sulfurique se trouve lui-même expulsé.

Enfin, quand on veut produire le sulfate ferrique le plus saturé possible, il faut dessécher le sulfate ferreux, puis le calciner au rouge sombre ; il se décompose alors en gaz sulfureux et en sulfate ferrique très basique. En reprenant ce résidu de la calcination, en le traitant par l'eau et en faisant bouillir le tout, on obtient un dépôt d'oxide ferrique, et ce qui reste en dissolution est du sulfate ferrique ; mais quand la température n'a pas été portée assez haut ou que le mélange n'a pas été chauffé uniformément, on est exposé à y retrouver une certaine quantité de sulfate ferreux.

On s'assure qu'une dissolution préparée par ces divers procédés ne contient plus d'oxide ferreux lorsqu'on prend quelques gouttes de la dissolution, qu'on y ajoute de l'eau, et qu'il ne se forme plus de bleu de Prusse, par l'addition du cyanure ferrico-potassique (cyanure rouge).

Le sulfate ferrique, qui est très soluble dans l'eau, offre une particularité digne d'être signalée : sa dissolution, peu

colorée tant qu'elle est concentrée, devient rouge quand on l'étend d'eau, et se décompose en donnant naissance à un précipité formé de sulfate tri-basique. Ce qui reste en dissolution est un sulfate acide.

§ 175. **Applications.** Par double décomposition, le sulfate ferrique sert à produire les sels ferriques dont on peut avoir besoin. On l'emploie aussi à la préparation de l'oxide ferrique hydraté et comme réactif pour établir le point où une dissolution de cyanure jaune est transformée en cyanure rouge par un courant de chlore; enfin il peut concourir à la formation des mordants ou des couleurs à base d'oxide ferrique (Voyez *Bleu de Prusse*.)

*Nitrate ferreux.*

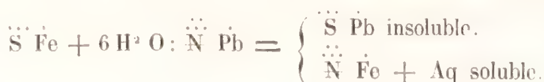
Formule. . . . . $= \overset{\therefore}{N}\,Fe + Aq.$

Équivalent. . . . 1116,24

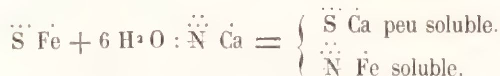
§ 176. Ce sel se prépare habituellement dans les fabriques d'indiennes, et par deux procédés différents : l'un consiste à dissoudre avec précaution du fer dans un acide nitrique très étendu, marquant 1 à 2°. A défaut de fer, on peut faire usage de sulfure ferreux. Dans cette circonstance l'eau se décompose; mais son hydrogène, au lieu de se dégager entièrement, réduit une portion de l'acide nitrique et fait passer le nitrogène (azote) à l'état d'ammoniaque, en sorte que dans une dissolution de cette nature ce n'est pas seulement un sel ferreux qui se produit, mais encore un sel ammonique, qui, avec le sel ferreux, forme un sel double. En évaporant avec soin la dissolution, on obtient le nitrate ferreux sous forme de prismes rhomboïdaux. Ce procédé présente un grave inconvénient, celui de former du nitrate ferrique au lieu de nitrate ferreux pour peu qu'en élevant la température on développe de la vapeur nitreuse, qui transforme toujours le nitrate ferreux en nitrate ferrique.

D'après l'autre procédé, le nitrate ferreux est dû à la double décomposition du sulfate ferreux pur par le nitrate plombique ou les nitrates barytique ou calcique. Dans cette

circonstance, à mesure qu'il se produit du sulfate plombique ou barytique insoluble, ou bien du sulfate calcique peu soluble, le nitrate ferreux reste en dissolution et exempt de matières étrangères si les sels que l'on a employés sont dans le rapport de leurs équivalents, suivant les équations ci-après :







§ 177. **Applications.** Le nitrate ferreux n'est guère employé que pour fixer sur tissu le bleu solide d'application, à cause de la facilité avec laquelle il se décompose.

*Nitrate ferrique.*

Formule. . . . . . . . . $N^3$ Fe

Équivalent. . . . . . . . 3009,52

§ 178. On effectue la préparation de ce sel de plusieurs manières : la plus généralement adoptée consiste à verser peu à peu sur du fer en limaille ou en fil de l'acide nitrique étendu d'un poids d'eau égal au sien ; il se produit alors une vive effervescence avec développement de chaleur ; mais cette chaleur ne doit pas s'élever trop, autrement l'oxide ferrique qui a pris naissance se précipite en grande partie au lieu de se dissoudre, ce qu'il faut éviter.

Haussmann a indiqué un autre procédé qui consiste à projeter à la fois 1 kilog. de fer dans 6 kilog. d'acide nitrique du commerce : le refroidissement de la liqueur, qui s'échauffe d'elle-même par l'effet de la réaction, donne naissance à des cristaux que ce célèbre fabricant considère comme du nitrate ferrique pur, mais qui renferment certainement, ainsi que nous nous en sommes assuré, une certaine quantité d'ammoniaque.

Le nitrate ferrique s'obtient encore par la dissolution de l'hydrate ferrique dans l'acide nitrique, ou par la décomposition de 1 éq. de sulfate ferrique par 3 éq. de nitrate plombique ou barytique. Ce dernier procédé a sur tous les autres l'avantage de donner des résultats certains et constants ; mais en même temps, il faut le dire, il est le plus dispendieux.

*Acétate et pyrolignite ferreux.*

§ 179. Ces deux composés se rapprochant entre eux par la plupart de leurs propriétés ainsi que par leur mode de préparation et par leurs applications, nous confondrons dans le même paragraphe tout ce que nous avons à en dire. On les prépare en grand dans quelques usines de produits chimiques, mais plus communément dans les fabriques d'indiennes, avec quelques modifications, suivant les besoins du consommateur.

Le procédé le plus simple et le plus généralement suivi de nos jours est basé sur la solubilité du fer dans l'acide acétique et l'acide pyroligneux. On se procure soit de bon vinaigre, exempt d'acide sulfurique, soit de l'acide pyroligneux débarrassé autant que possible par une distillation préalable du goudron dont il se trouve souillé. L'acide acétique ou l'acide pyroligneux est chauffé à la température de 40 ou 50°, puis versé dans un tonneau à esprit de vin, rempli de vieille ferraille proprement nettoyée et qui doit être complétement submergée par l'acide. Le tonneau est couvert, et au bout de trois ou quatre jours on en soutire par la partie inférieure 40 à 50 litres du liquide qu'on reverse en dessus : on continue ce soutirage pendant trente à quarante jours, espace de temps après lequel le sel se trouve formé. Si l'on a fait usage de bon vinaigre, et que l'opération ait été bien menée, cette dissolution ferrugineuse, qu'on appelle bain de noir en fabrique, marquera 7 à 8° à l'aréomètre de Baumé ; dans le cas contraire elle ne marquera que 6 et même 5°. Si c'est du pyrolignite que l'on prépare ainsi, la

dissolution marquera de 9 à 16°, suivant le degré de concentration de l'acide pyroligneux employé.

On prépare aussi ces sels en décomposant le sulfate ferreux par des quantités proportionnelles d'acétate ou de pyrolignite plombique. Il y a échange de base et d'acide et formation en même temps de sulfate plombique insoluble, d'acétate ou de pyrolignite soluble. Pour 1615 sulfate ferreux cristallisé, il faut 2575 d'acétate plombique (sel de saturne du commerce).

Quelques fabricants remplacent l'acétate et le pyrolignite par une quantité équivalente d'acétate calcique, c'est-à-dire par 999 ; mais on obtient alors du sulfate calcique qui n'est pas tout-à-fait insoluble, et dont par conséquent une partie reste en dissolution avec l'acétate ferreux.

Quand on achète de l'acétate et du pyrolignite ferreux, il importe de s'assurer qu'on n'y a pas introduit de sulfate ferreux en vue d'en élever le degré ; on reconnaît cette fraude au moyen du chlorure ou du nitrate barytique qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique, insoluble dans l'acide nitrique étendu.

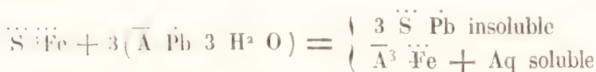
§ 180. **Applications.** L'acétate et le pyrolignite ferreux sont les composés qui reçoivent les plus nombreuses applications dans l'art de la toile peinte. Ils forment la base du noir, du violet, du lilas, du gris, et en général de toutes les couleurs brunes, qu'on les emploie seuls ou mélangés avec d'autres mordants, pour les passer ensuite dans différents bains de matières colorantes, tels que ceux de garance, de bois rouge et jaune, de galle, de cochenille, etc. On se sert aussi de l'acétate et du pyrolignite pour faire une couleur rouille d'application.

*Acétate ferrique.*

Formule. . . . . . . . . . . $\overline{A}^3 \dddot{Fe}$
Équivalent. . . . . . . . . 2907,97

§ 181. On prépare ordinairement ce sel en exposant à l'air une dissolution d'acétate ferreux pour transformer l'oxide ferreux

en oxide ferrique; mais comme il faut une longue exposition pour obtenir de l'acétate complétement oxidé, il vaut mieux commencer par décomposer le sulfate ferrique par l'acétate plombique, barytique ou calcique. Pour que la double décomposition soit complète, on doit employer un équivalent de sulfate ferrique pour 3 équivalents de l'un ou de l'autre des acétates précités.



§ 182. **Applications.** Cet acétate est beaucoup moins employé que l'acétate et le pyrolignite ferreux. Quelques fabricants le mélangent avec l'acétate ferreux; d'autres s'en servent pour préparer des couleurs d'application.

### APPENDICE AUX SELS FERRUGINEUX.

§ 183. Indépendamment de ces combinaisons de fer, assez bien définies, que nous venons de passer en revue, il en est plusieurs autres dont nous indiquerons la préparation en temps opportun, nous bornant pour le moment à en indiquer les noms.

En dissolvant du fer dans un mélange d'acide nitrique et de chloride hydrique, on obtient une dissolution à base d'oxide ferrique, connue sous le nom de dissolution de *nitro-muriate de fer* ou de *perhydrochlorate de fer*. En dissolvant de même du fer dans un mélange d'acide nitrique et d'acide acétique, on obtient un sel à base d'oxides ferreux et ferrique, qui porte le nom de *nitro-acétate* ou d'*acéto-nitrate de fer*. Enfin, en dissolvant du sulfate ferreux dans l'acide nitrique, on obtient une dissolution très concentrée, qui porte le nom de *nitro-sulfate de fer*, et qui a essentiellement pour base l'oxide ferrique.

# CHAPITRE XVIII.

## DU MANGANÈSE ET DE SES COMPOSÉS.

SUROXIDE MANGANIQUE ; CHLORURE ET SULFATE MANGANEUX.

### *Suroxide manganique.*

Formule. . . . . . $\dot{Mn}$ ou $M\,O^2$
Équivalent. . . . . 545,89

§ 184. Le suroxide manganique, plus ordinairement désigné dans les arts sous le nom de *peroxide de manganèse*, ou simplement sous celui de *manganèse* , est la matière première , essentielle, de laquelle dérivent directement ou indirectement tous les composés formés par ce métal. On le rencontre dans les terrains les plus anciens comme dans les plus modernes, ce qui fait qu'il offre un grand nombre d'espèces et même de variétés. On le trouve tantôt anhydre, tantôt hydraté, tantôt enfin associé à des quantités variables de matières étrangères, au nombre desquelles figurent les oxides barytique, calcique, ferrique et aluminique. L'espèce la plus répandue et qui est aussi la plus recherchée, parce que, traitée par le chloride hydrique, elle fournit la plus grande quantité de chlore, est celle que les minéralogistes désignent sous le nom de *pyrolusite* (peroxide anhydre). Sa densité varie entre 4,82 et 4,94. Ce minerai a presque l'éclat métallique; il se présente ordinairement sous forme de prismes à huit pans terminés en biseau; sa poussière en est noire, sans nuance brune. Pour connaître la composition des différentes espèces de suroxide manganique, voyez *Traité de la voie sèche*, par Berthier, t. II, p. 158 et suivantes.

Le suroxide manganique étant particulièrement employé à la préparation du chlore, et la quantité de chlore qu'il peut produire étant proportionnelle à celle du suroxide manganique réel existant dans l'espèce minérale dont on fait usage, le fabricant a le plus grand intérêt à évaluer cette quantité de suroxide réel. On emploie à cet effet plusieurs procédés qui sont plus ou

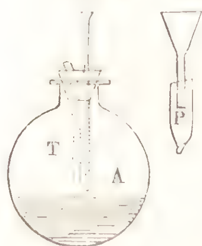
moins directs. Dans les uns, on évalue directement la quantité de chlore qu'un poids donné de suroxide peut dégager par son contact avec le chloride hydrique; dans les autres, on évalue directement ou indirectement l'oxigène que le suroxide peut abandonner, à fin de calculer d'après ces données la quantité de chlore qu'il représente, celle-ci étant proportionnelle à la quantité d'oxigène.

§ 185. *Dosage par l'évaluation du chlore.* M. Gay-Lussac prend $3^{gr.},980$ de suroxide supposé pur, quantité qui peut produire avec un excès de chloride hydrique 1 litre de chlore à 0° et $0^{m},76$ de pression; il les introduit dans une fiole munie d'un tube avec un grand excès de chloride hydrique, et chauffe le tout légèrement; le chlore ne tarde pas à se dégager par le tube, et doit être dirigé dans un lait de chaux, où il est entièrement absorbé. A la fin de l'opération on fait bouillir la liqueur, afin d'expulser le gaz qui pourrait rester dans la fiole. Tout le chlore se trouve ainsi accumulé dans le lait de chaux; on ajoute alors à celui-ci assez d'eau pour former 1 litre de liquide; puis on procède à l'essai chlorométrique, que nous avons décrit § 36, afin de connaître le volume de chlore qui a été fourni par le suroxide.

§ 186. Au lieu de recueillir le chlore dans un lait de chaux, M. Ebelmen dirige ce gaz dans une dissolution d'acide sulfureux pur qui, en présence du chlore, détermine la décomposition de l'eau et fournit, aux dépens de l'oxigène de cette dernière, une quantité d'acide sulfurique proportionnelle à la quantité de chlore dégagée du suroxide. Quand le dégagement du chlore a cessé, on ajoute à la liqueur un excès de chlorure barytique avec un peu de chloride hydrique, et l'on porte le tout à l'ébullition, afin d'expulser l'excès d'acide sulfureux et de déterminer la précipitation complète du sulfate barytique, qu'on recueille, lave, dessèche et pèse. Un équivalent de ce sulfate représentant un équivalent de suroxide, il suffit de poser la proportion 1458 ($\dddot{S}$ Ba) : 545 (Mn $O^2$) : : P (poids du sulfate barytique trouvé) : x.

Nous devons à M. Levol un autre procédé basé sur la transformation complète, par le chlore, du chlorure ferreux en chlorure ferrique. Dans un ballon, *fig*. 3, d'environ 2 décilitres de capacité, à col court et un peu large, surmonté d'un bouchon percé pour donner issue à l'air, on introduit 4gr,858 de fer, quantité de métal qui, transformée en chlorure ferreux, peut absorber le chlore dégagé par le chloride hydrique de 3gr,980 de suroxide manganique supposé pur. Sur ces 4gr,858 de fer on verse, pour les dissoudre, 80 à 100 grammes de chloride hydrique pur et en solution concentrée. On favorise au besoin la dissolution en chauffant le ballon, qu'il faut avoir la précaution d'incliner légèrement afin que l'hydrogène en se dégageant n'entraîne pas une portion du liquide. Le chlorure ferreux une fois formé, on introduit dans le ballon 3gr,980 de suroxide pulvérisé, et l'on adapte au col de ce ballon un bouchon surmonté d'un tube long A, dont le bout est effilé. La réaction entre le chloride hydrique et le suroxide manganique d'une part, et entre le chlore et le chlorure ferreux de l'autre, ne tarde pas à avoir lieu; s'il en était autrement, on pourrait la favoriser par une élévation de température convenablement ménagée. Quand on juge cette réaction accomplie, on procède à la seconde phase de l'essai, qui consiste à déterminer quelle est la quantité de chlorure ferreux qui reste, ou, ce qui revient au même, quelle est celle du chlore qui a manqué pour faire passer tout le chlorure ferreux à l'état de chlorure ferrique. Dans ce but on dissout 1gr,829 de chlorate potassique pur dans 100 c. c. d'eau; ce chlorate, en réagissant sur le chloride hydrique, fournit un litre de chlore à la température de 0° et 0m,76 de pression. On verse cette dissolution goutte à goutte dans le ballon d'essai; le chlorate se décompose, et le chlore mis en liberté est absorbé par le chlorure ferreux; mais dès l'instant que celui-ci ne se trouve plus

Fig. 3.



dans la dissolution et que tout est transformé en chlorure ferrique, le chlore devient libre; ce que l'on reconnaît quand la bande de papier tournesol rougi T, qu'on a suspendue au bouchon, se décolore. La quantité de dissolution titrée du chlorate employé étant connue, qu'elle ait été évaluée en volume ou en poids (l'auteur préfère ce dernier mode), on sait bientôt quelle est la quantité de chlore qu'on doit retrancher, et partant, celle du suroxide réel qui se trouve dans le manganèse. Pour éviter les pertes, M. Levol conseille de faire passer l'acide, à l'aide d'un entonnoir, du plateau de la balance dans un cylindre de papier tordu à sa partie inférieure P, et de tordre l'autre extrémité de ce cylindre quand la matière s'y trouve renfermée, pour l'introduire ensuite dans le matras. Malgré ces précautions, M. Levol ne nous semble pas avoir atteint le but qu'il s'était proposé; on sait, en effet, avec quelle facilité le suroxide adhère aux corps. Au lieu de le peser sur le plateau d'une balance pour le faire passer ensuite par un entonnoir, qui en retient toujours quelques parcelles, il vaut mieux, à notre avis, opérer par double pesée. A cet effet on place sur l'un des plateaux avec le papier dans lequel on veut enrouler le suroxide, un poids de $3^{gr},980$, on équilibre la balance, puis on retire le poids et l'on rétablit l'équilibre au moyen du suroxide.

Nous nous sommes servi pour le dosage du suroxide manganique d'un procédé qui a quelques rapports avec le précédent. Il consiste à traiter $3^{gr},980$ de suroxide par un grand excès de chloride hydrique qui contient en dissolution la quantité d'acide arsénieux nécessaire pour absorber un litre de chlore que fournirait le suroxide s'il était pur, c'est-à-dire $4^{gr},428$. Alors, afin de savoir combien il a manqué de chlore pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique, on prend une solution titrée de chlorure de chaux qu'on verse dans la dissolution arsénieuse jusqu'à ce que la couleur du papier tournesol en disparaissant indique que tout l'acide arsénieux est passé à l'état d'acide arsénique.

§ 187. *Dosage par l'évaluation de l'oxigène :* (a) *direct ;* (b) *indirect.*

(*a*) La valeur d'un suroxide manganique est proportionnelle à la quantité d'oxigène qui s'y trouve en dehors de l'oxide manganeux. On peut donc, comme le conseille M. Berthier, calciner dans un appareil convenable un poids déterminé de suroxide manganique, mesurer la quantité d'oxigène dégagé et ajouter à cette dernière la quantité de ce gaz qui fait la différence entre l'oxide manganeux et l'oxide rouge ($\frac{2}{3}$) (Gay-Lussac). C'est par un dosage de ce genre que le célèbre docimasiste a assigné à diverses espèces de manganèses des quantités d'oxigène que nous avons représentées dans le tableau ci-après par des poids ou des volumes correspondants de chlore.

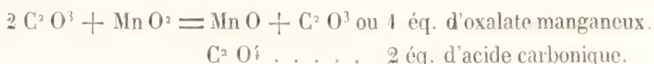
| ESPÈCES DIVERSES DE MANGANÈSES. | Quantités d'oxigène. | QUANTITÉS de chlore | |
|---|---|---|---|
| | | en poids. | en volume. |
| | kil. | kil. | lit. |
| 1 kil. de manganèse pur. . . . . . . | 0,179 | 0,7964 | 251 |
| — Crettnich, près Saarbruk . . . . | 0,170 | 0,7525 | 238 |
| — Calveron (Aude), sans calcaire. . | 0,173 | 0,7658 | 242 |
| — Calveron, avec calcaire . . . . . | 0,130 | 0,5754 | 181 |
| — Périgueux (Dordogne). . . . . . | 0,117 | 0,5179 | 163 |
| — Romanèche (Saône-et-Loire). . . | 0,106 | 0,4692 | 148 |
| — Laveline (Vosges). . . . . . . . | 0,105 | 0,4648 | 147 |
| — Pesillo (Piémont), noir sans calc. | 0,100 | 0,4426 | 140 |
| — Pesillo, noir avec calcaire . . . . | 0,075 | 0,3320 | 104 |
| — Saint-Marcel (Piémont). . . . . | 0,063 | 0,2789 | 88 |

§ 188. M. Berthier a donné, pour évaluer cette quantité d'oxigène, un autre procédé basé sur la perte qu'éprouve un poids donné de suroxide en passant à l'état d'oxide manganeux. Il prend **5** à **10** grammes de suroxide qu'il met dans un creuset brasqué ou dans un creuset de platine, et qu'il chauffe à la lampe à alcool, en ayant soin de diriger sur la matière

chaude une certaine quantité d'hydrogène ou de vapeur d'alcool. Toutefois, pour que ce procédé n'induise pas nécessairement en erreur, il faut soigneusement évaluer la quantité d'eau et de carbonate qu'un manganèse peut renfermer, autrement ces corps devenant libres seraient considérés comme de l'oxigène.

On pourrait aussi, avec M. Gay-Lussac, traiter un poids déterminé de suroxide finement pulvérisé par de l'acide sulfurique concentré et mesurer l'oxigène dégagé ; mais ce procédé exige trop de soins et d'attention pour que nous le recommandions.

§ 189. (*b*) Les méthodes par lesquelles on dose indirectement l'oxigène reposent sur la propriété que possèdent le suroxide manganique et l'acide oxalique de se détruire mutuellement et sur la transformation de ce dernier en acide carbonique, aux dépens de l'oxigène du suroxide. C'est, au reste, ce qui ressort mieux de l'équation suivante :



$2\,C^2O^3 + MnO^2 = MnO + C^2O^3$ ou 1 éq. d'oxalate manganeux.
$C^2O^4$ . . . . . 2 éq. d'acide carbonique.

Il résulte de ce qui précède qu'il suffit de connaître le poids ou le volume d'acide carbonique que peut fournir un poids de suroxide manganique, pour qu'en prenant le quart de l'oxigène de cet acide, on trouve le volume d'oxigène produit par le manganèse. En effet $C^2O_3$, ou l'équivalent d'acide oxalique absorbe 1 atome d'oxigène pour se transformer en $C^2O^4$, ou 2 équivalents d'acide carbonique.

Pour évaluer cette quantité d'acide carbonique, on prend une petite fiole surmontée d'un tube plongeant dans une dissolution alcaline, ou communiquant avec un autre petit tube à boule, rempli de potasse caustique. Dans cette fiole on introduit l'acide oxalique d'abord, l'eau ensuite, puis le suroxide, avec une certaine quantité d'acide sulfurique. La réaction a lieu en grande partie à froid, mais elle ne se complète que par une élévation convenable de la température, et comme l'acide carbonique se

dégage chargé d'humidité, il convient, pour ne pas commettre d'erreur, de le dessécher entièrement. A cet effet on le fait passer au travers d'une colonne de chlorure calcique, ou d'amiante, ou de pierre ponce humectée d'acide sulfurique, puis il est dirigé dans une dissolution alcaline, pour y être absorbé. Alors, pour expulser de l'appareil l'acide carbonique qui peut y être resté, on détermine un courant d'air qui pénètre dans la fiole à l'aide d'un tube plongeur, et ressort à l'autre extrémité de l'appareil après avoir traversé la colonne de dissolution alcaline. On arrive au même résultat en adaptant au bouchon une broche de cuivre qui s'y meuve à frottement et à l'extrémité inférieure de laquelle se trouve fixée une plaque de zinc. Dès que le dégagement d'acide carbonique a cessé, on presse sur la partie supérieure de la broche de manière à mettre la lame de zinc en contact avec l'acide ; l'eau se décompose, et l'hydrogène qui s'en dégage sert à entraîner l'acide carbonique et à le diriger dans la dissolution alcaline.

Admettons qu'en opérant sur 6 grammes de suroxide traité par un mélange d'acide oxalique et sulfurique, on ait trouvé qu'il se produisait $4^{gr.},6$ d'acide carbonique, la proportion suivante ferait connaître la quantité d'oxigène qu'il renferme.

$$275 : \frac{200}{4} :: 4,6 \text{ d'acide carbonique} : x$$

donc

$$x = \frac{4,6 \times 50}{275} = 0^{gr.},836 \text{ d'oxigène.}$$

Mais 0,836 d'oxigène : x chlore : : 100 d'oxigène : 442,65, et représente par conséquent $3^{gr}$,702 de chlore.

§ 190. Thomson a proposé un procédé également fondé sur la destruction mutuelle du suroxide et de l'acide oxalique, mais en partant de ce fait, que le suroxide manganique, traité par l'acide oxalique, fournit une quantité d'acide carbonique qui se dégage, sensiblement égale à celle du suroxide pur. 545 gram.

de suroxide produisent, en effet, 550 grammes d'acide carbonique. On peut donc, comme l'auteur l'indique, introduire dans un matras dont on a fait la tare, 600 grammes d'eau, 50 grammes de suroxide finement pulvérisé, 50 grammes d'acide oxalique, enfin 150 à 200 grammes d'acide sulfurique, ce dernier préalablement pesé dans une fiole tarée, afin qu'après l'avoir versé dans le matras, on puisse connaître exactement, en pesant la fiole, le poids qui en aura été employé. La réaction a lieu par elle-même, et peut être considérée comme terminée au bout de vingt-quatre heures, tout le suroxide se trouvant alors détruit. On pèse le matras, afin de connaître la quantité d'acide carbonique qui s'est dégagée. Supposons que dans un essai de cette nature,

| | |
|---|---|
| Le poids du matras soit de. . . . . . . . . . | 350 |
| Celui de l'acide . . . . . . . . . . . . . . | 50 |
| — du suroxide . . . . . . . . . . . . . . | 50 |
| — de l'eau. . . . . . . . . . . . . . . | 600 |
| — de l'acide sulfurique . . . . . . . . . . | 175 |
| Le poids total du matras sera de. . . . . . . | 1,225 |

Si, la réaction terminée, le matras ne pèse plus que 1,179, il se sera dégagé 46 grammes d'acide carbonique, qui représentent sensiblement 46 grammes de suroxide pur, ou, ce qui revient au même, dans 100 parties du suroxide analysé, il se trouverait 92 pour 100 de suroxide pur.

En terminant l'examen de ces moyens d'essai, nous devons faire remarquer qu'il ne suffit pas toujours de doser directement ou indirectement la quantité de chlore que peut fournir un suroxide manganique, pour en estimer la valeur, mais qu'il faut encore, lorsqu'il renferme des quantités notables de calcaire, évaluer la quantité de chloride hydrique qu'il absorbe et qui se trouve employée inutilement à saturer les bases étrangères.

Le bas prix du chloride hydrique fait que l'on a rarement égard à cette considération.

§ 191. **Applications.** L'application la plus importante du manganèse est sans contredit l'emploi qu'on en fait dans la fabrication du chlore. Jusqu'à ce jour aucun corps n'a pu lui être substitué au point de vue de l'économie. Quoique très abondant, il tend, par la grande quantité qu'on en consomme, à augmenter incessamment de prix : il est donc temps que les fabricants de chlorure de chaux avisent au moyen d'utiliser le chlorure manganeux, résidus de la fabrication du chlore, qu'ils rejettent comme inutile. L'expérience nous a prouvé depuis longtemps déjà qu'en versant ces résidus dans de grands bassins susceptibles d'être mis à sec, et qu'en les saturant par la chaux, on régénère facilement par l'influence de l'air tout le suroxide qui, dans la préparation du chlore, avait passé à l'état de chlorure manganeux. On ne doit pas perdre de vue que 350 kilogrammes de chaux déplacent une quantité d'oxide manganeux qui, après avoir été saturée par l'oxigène de l'air, représente 545 kilogrammes de suroxide pur, facilement attaquable par les acides.

Pour faire en grand cette expérience, il faudrait avoir à sa disposition au moins deux bassins A B peu profonds, mais présentant une grande surface et placés sur un plan légèrement incliné de manière que le liquide pût s'en écouler à volonté au moyen d'un robinet. En admettant que le bassin A fût rempli de résidus de chlore, dont on aurait opéré la décomposition par des additions successives de chaux hydratée, il n'y aurait plus qu'à faire écouler le chlorure calcique, qu'on recueillerait afin de l'employer ensuite comme engrais, pour que l'oxide manganeux qui se trouverait ainsi mis en liberté au contact de l'air pût s'emparer de l'oxigène et se transformer en suroxide. Arrivé à cette dernière phase de l'opération, il suffirait, pour faciliter l'oxidation de toutes les parties du précipité, d'y laisser arriver les eaux de pluie ou d'opérer un lavage à l'eau ordinaire, afin d'enlever les dernières portions de chlorure calcique. Ce serait

aussi le cas de remplir le bassin B de nouveaux résidus de chlore pour que les opérations fussent continues. Il est inutile d'ajouter qu'on pourrait avoir plusieurs bassins en activité.

Dans ce genre d'opération on devrait : 1° employer la chaux la plus grasse possible, afin de ne pas accumuler une trop grande quantité de silice dans le suroxide ; 2° éviter que la chaux fût en excès, pour n'être pas obligé de consommer inutilement du chloride hydrique ; 3° bien hydrater la chaux, pour qu'elle ne restât pas en grumeaux au milieu du chlorure manganeux.

Le chlorure calcique qu'on retirerait de ce traitement des résidus de chlore, en tant qu'on s'en servirait comme d'engrais, représenterait plus que la valeur de la chaux employée, de sorte qu'on aurait pour bénéfice tout le suroxide manganique obtenu.

Le suroxide manganique étant coloré par lui-même, on le produit artificiellement sur les tissus au moyen d'un sel manganeux. (Voyez *Couleur bistre métallique*.) Comme il est décomposable par les acides en cédant de l'oxigène, on met quelquefois cette propriété à profit pour détruire des couleurs qui se trouvent déjà fixées sur le coton. Associé à la couleur rouille obtenue par l'oxide ferrique, il donne des nuances d'un brun variable suivant que cet oxide est en plus ou moins grande proportion ; avec le bleu d'indigo il forme un noir particulier, et quelquefois enfin on l'emploie pour déterminer la fixation plus grande et plus rapide de l'indigo sur les tissus. (Voyez *Bleu de cuve*.)

### *Chlorure manganeux.*

Formule. . . . . . . . . . . $Cl^2\ Mn$
Équivalent. . . . . . . . . . 788,54

§ 192. Ce composé est un produit dérivé de la fabrication du chlore ; mais tel qu'on l'obtient il n'est point pur, et contient toujours un excès de chloride hydrique dont il est important de le débarrasser ; enfin il peut aussi renfermer des chlorures bary-

tique, calcique et ferrique, dont les proportions varient suivant la nature du suroxide qui a servi à la préparation du chlore. Pour être utilisé dans les ateliers d'impression, le chlorure manganeux doit subir une purification à laquelle on arrive par plusieurs procédés. Quelques fabricants saturent l'excès d'acide par la chaux, la soude ou la potasse, et obtiennent alors, en dissolution avec le chlorure manganeux, du chlorure calcique, sodique ou potassique, suivant la base. Mais ce moyen de purification a pour inconvénient d'associer à la dissolution de chlorure manganeux des sels étrangers et surtout de les y introduire en proportions très variables, attendu que la quantité d'acide à saturer change avec le résidu de la préparation du chlore. Le procédé de purification qui convient le mieux selon nous consiste à décomposer une portion de la dissolution acide par le carbonate sodique (1), de manière à obtenir du carbonate manganeux qui, lavé à plusieurs reprises, sert à saturer l'autre partie de la liqueur acide, dans laquelle il se dissout facilement à chaud. On doit faire cette saturation dans des vases de plomb et moyennant l'addition d'un excès de carbonate manganeux, on est sûr que le chlorure manganeux ne renfermera plus que les chlorures calcique et barytique correspondant aux carbonates de ces bases qui se trouvaient dans le suroxide employé; mais l'addition d'une quantité convenable de sulfate manganeux en précipite immédiatement la chaux et la baryte à l'état de sulfate, en donnant des quantités proportionnelles de chlorure. Quand on est dans l'obligation d'employer du chlorure manganeux qui contient de la chaux, et que l'on veut savoir dans quelle proportion s'y trouve cette dernière,

(1) Avant d'opérer la précipitation par le carbonate sodique, on peut, pour économiser celui-ci et pour éviter qu'il y ait effervescence, saturer d'abord la liqueur par les résidus des lessives caustiques qui ont servi à la préparation des *fonds bistres* et à celle du blanchiment, qu'on jette habituellement.

il suffit de prendre 1 gramme de chlorure manganeux et d'y ajouter assez de sulfure ammonique pour précipiter tout le manganèse à l'état de sulfure manganeux ; il ne reste plus dans la liqueur que les chlorures calcique et ammonique avec l'excès de sulfure ammonique. Après avoir bien lavé le précipité, on réunit les eaux de lavage à la liqueur primitive et l'on fait évaporer le tout à siccité. Le produit de cette évaporation est chauffé au rouge dans un creuset de platine, et le résidu est du chlorure calcique, qu'on pèse pour le déduire du poids du chlorure manganeux employé.

§ 193. **Applications.** Le chlorure manganeux est principalement utilisé pour la production artificielle du suroxide manganique dans la fabrication du genre fond bistre et dans les impressions faites en cette nuance.

### *Sulfate manganeux.*

Formule. . . . . . . . . $\dddot{S}\,\dot{Mn} + 5\ H^2\ O$
Équivalent. . . . . . . 1509,45

§ 194. Ce sel est toujours un produit de laboratoire ; cependant on l'obtient comme résidu de la préparation du chlore, quand, au lieu de traiter le suroxide manganique par le chloride hydrique seul, on ajoute à ce dernier de l'acide sulfurique, ou qu'on remplace le chloride hydrique par un mélange de sel marin et d'acide sulfurique. Le procédé le plus direct pour le préparer consiste à dissoudre à chaud le suroxide manganique finement pulvérisé dans l'acide sulfurique étendu d'eau, auquel on ajoute assez de sirop de mélasse pour réduire le suroxide et le ramener ainsi à l'état d'oxide manganeux qui se combine avec l'acide sulfurique. Une évaporation convenable donne de beaux cristaux de sulfate manganeux contenant 37 p. 0/0 d'eau. On prépare encore ce sel en dissolvant à chaud du carbonate manganeux dans un acide sulfurique étendu d'eau.

§ 195. — **Applications.** Quelques fabricants emploient le sulfate manganeux de préférence au chlorure dans la fabrication des fonds bistres. Ce sulfate concourt à la préparation d'autres sels manganeux par voie de double décomposition : c'est ainsi qu'en le traitant par les acétates plombique, barytique ou calcique, on obtient des sulfates insolubles ou très peu solubles, tandis que l'acétate manganeux reste en dissolution.

# CHAPITRE XIX.

## DU CHROME ET DE SES COMPOSÉS.

BI-CHROMATE POTASSIQUE, SULFATE CHROMICO-POTASSIQUE, HYDRATE CHROMIQUE ET CHLORURE CHROMIQUE.

### *Bi-chromate potassique.*

Formule. . . . . . . $\dddot{Cr}^2 \dot{K}$

Équivalent. . . . . . 1893,55

§ 196. Ce sel, préparé d'abord dans les laboratoires, est maintenant exclusivement fourni par le commerce, qui le vend sous les noms de *chromate*, de *sur-chromate*, et enfin de *chromate rouge*, par opposition au *sous-chromate* ou *chromate jaune*, dont on faisait usage lorsqu'on commença à faire l'application des composés du chrome. C'est de Baltimore, où l'on exploite en ce moment un minerai de chrome, le chromate de fer, qu'on retire la majeure partie du bi-chromate potassique, employé en si grande quantité et avec tant de succès dans les ateliers de toiles peintes. Il se présente sous forme de prismes ou de tables à 4 pans, d'un volume assez considérable, d'une belle couleur rouge-orangée foncée. Soluble dans 10 fois son poids d'eau froide, il l'est beaucoup plus dans l'eau chaude, et une dissolutiou saturée à l'ébullition cristallise par le refroidissement. Le bi-chromate potassique est rarement altéré par des substances étrangères; cependant il renferme quelquefois du sulfate potassique qui, s'y trouvant mélangé durant sa formation, a cristallisé en

même temps que lui. Pour déceler la présence de ce sulfate, on fait dissoudre 2 à 3 grammes de chromate dans une eau fortement aiguisée de chloride hydrique pur, et l'on fait bouillir la dissolution jusqu'à ce que, de rouge qu'elle était, elle devienne complétement verte ; de cette manière, tout l'acide chromique se trouve transformé en chlorure chromique soluble en même temps qu'il s'opère un dégagement de chlore. Si l'addition de quelques gouttes de chlorure barytique à cette cette dissolution y détermine un précipité, on a la preuve que le chromate potassique contient du sulfate.

§ 197. **Applications.** Il n'est pas de composé chimique qui, dans la fabrication des toiles peintes, ait joué et joue encore un rôle plus important. On peut dire que l'application du chrome à l'impression des tissus a opéré une véritable révolution dans plusieurs branches de cette industrie. C'est du bi-chromate potassique que dérivent directement ou indirectement tous les composés du chrome qu'on prépare dans les laboratoires. Chauffé avec ou sans le concours du soufre, il donne naissance, en se décomposant, à l'oxide chromique. Saturé par 1 éq. d'hydrate ou de carbonate potassique, il est employé à la préparation du chromate jaune et saturé par la chaux, il forme un chromate double (calcico-potassique). Neutralisé et mis en contact avec les dissolutions salines, dont les oxides forment avec l'acide chromique des chromates insolubles, il sert à préparer, par voie de double décomposition, les chromates plombique, bismuthique, mercureux, mercurique et barytique. Décomposé par un grand excès d'acide sulfurique, on en extrait de l'acide chromique cristallisé (Fritsch). Il concourt encore à former du chromate plombique (jaune de chrome) sur fond rouge turc et violet garancés (Voyez *Enlevage à la cuve décolorante*) et à produire des impressions jaunes sur fond bistre. On le fait en outre entrer depuis quelques années dans la fabrication du vert solide. Comme agent décolorant, le bichromate potassique facilite des impressions blanches sur diffé-

rents fonds, notamment sur les fonds vert et carmélite, et comme agent oxidant, il contribue à développer, à fixer et même à rehausser le ton de plusieurs matières colorantes jaunes et rouges (Voyez *Brun au cachou*, *Noir au campêche fixé au chrome*, *Couleurs conversion*); enfin il est utilisé dans la préparation de quelques réserves, ainsi que dans celle de certains composés qui renferment de l'oxide chromique seul ou associé à l'acide arsénique, avec lesquels on produit sur calicot des impressions ou des fonds couleur gris-vert.

### *Sulfate chromico-potassique.*

Formule. . . . . . . $\dddot{S}^3\ \dddot{\overline{Cr}}\ \dddot{S}\ \dot{K} + 24\ H^2\ O$
Équivalent. . . . . . 6297,71

§ 198. Ce composé, qui peut être représenté par l'alun ordinaire dans lequel l'oxide chromique remplace l'oxide aluminique, est souvent désigné sous le nom d'*alun de chrome*. On l'obtient sous forme d'octaèdres réguliers d'un rouge brun par réflexion et d'un rouge améthyste par transmission.

On produit le sulfate chromico-potassique dans les ateliers mêmes de toiles peintes, en traitant le bi-chromate potassique en présence de l'eau par l'acide sulfurique et une proportion de matière organique (l'*amidon*, le *sucre*, la *mélasse* ou l'*alcool*, par exemple) telle que l'acide chromique perde assez d'oxigène pour passer à l'état d'oxide chromique, et que l'acide sulfurique soit en quantité nécessaire pour saturer ce dernier, d'après l'équation $\dddot{Cr}^3\ \dot{K} + 4\ \dddot{S}\ \dot{\overline{H}} = \dddot{S}^3\ \dddot{\overline{Cr}}\ \dddot{S}\ \dot{K} + O^3$ ou 1893,55 bi-chromate pour $613 \times 4$, ou 2452 gr. acide sulfurique.

On procède à cette opération de deux manières : 1° en délayant dans un peu d'eau le bi-chromate potassique et la matière organique de façon à en faire une bouillie dans laquelle on verse peu à peu l'acide sulfurique nécessaire ; l'acide chromique est ainsi mis en liberté, cède son oxigène à la matière organique et passe à l'état d'oxide en développant beaucoup de chaleur et en donnant lieu à un dégagement abondant

d'acides carbonique, formique et acétique. 2° En dissolvant dans l'eau le bi-chromate potassique et en ajoutant ensuite à la dissolution l'acide sulfurique d'abord, puis peu à peu la matière organique, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d effervescence, et que l'on soit assuré ainsi que tout l'acide chromique est détruit. On fait alors évaporer la dissolution pour l'amener au degré de concentration désiré. Quand l'évaporation a été poussée trop loin, le sel devient vert foncé, d'une consistance poisseuse, et dans cet état il est incristallisable; mais, abandonné à lui-même, il éprouve un changement moléculaire qui lui fait contracter la couleur de l'améthyste et le rend cristallisable. Cet alun de chrome pouvant, comme l'alun ordinaire à base d'alumine, contenir de moindres proportions d'acide sulfurique, les fabricants, qui ont intérêt à l'employer le moins acide possible, diminuent de beaucoup, dans la préparation de ce composé, la proportion d'acide indiquée plus haut, et obtiennent un sulfate tri-chromique qu'accompagnent des quantités variables d'acétate et d'oxalate chromiques, qui sont les produits consécutifs de l'oxidation de la matière organique qu'on a employée comme agent réducteur. Voici le dosage généralement adopté en fabrique.

Dans 10 litres d'eau on fait dissoudre :

4 kilogr. bi-chromate potassique; d'une autre part
on délaie 2 kil. 500 d'acide sulfurique concentré à 66° AB
dans 5 litres d'eau qu'on ajoute à la liqueur primitive.

A cette liqueur on mélange peu à peu 1 kilogramme de cassonade; la réaction a lieu aussitôt; il se produit une vive effervescence due au dégagement de l'acide carbonique, et l'on obtient une dissolution concentrée qui, étendue d'eau, se décompose en sulfate chromique insoluble et en alun de chrome ordinaire qui reste en dissolution.

§ 199. **Applications.** Ce sel est employé à imprimer sur les tissus l'oxide chromique, qui joue, quand il y est fixé, le rôle de matière colorante ou celui de mordant.

*Hydrate chromique.*

Formule . . . . . . . . $\dddot{Cr}$ 3 $H^2$ O
Équivalent . . . . . . 1340,97

§ 200. On prépare l'hydrate chromique en décomposant une dissolution de sulfate chromico-potassique (alun de chrome) par l'hydrate ammonique; mais il convient de laver à plusieurs reprises le précipité abondant qu'on obtient, pour le débarrasser des sulfates potassique et ammonique qui s'y trouvent mélangés.

§ 201. **Applications**. L'hydrate chromique sert à préparer directement les sels chromiques solubles dont on peut avoir besoin: ainsi, en le faisant dissoudre dans les acides sulfurique, nitrique ou acétique, on obtient le sulfate, le nitrate ou l'acétate chromique.

*Chlorure chromique.*

Formule. . . . . . . . . . . $Cl^6$ $Cr^2$
Équivalent. . . . . . . . . . 2031 59

§ 202. On obtient le chlorure chromique, qui est toujours un produit de laboratoire, par différents procédés:

*a*. En dissolvant l'oxide chromique dans le chloride hydrique.

*b*. En traitant le chromate plombique par le chloride hydrique. Ce dernier et l'acide chromique se détruisent mutuellement en donnant naissance à un dégagement de chlore; il se forme en même temps du chlorure chromique soluble et du chlorure plombique peu soluble. Celui-ci se sépare en grande partie de celui-là, et pour en enlever les dernières portions on dirige dans la dissolution un courant de sulfide hydrique qui précipite le plomb à l'état de sulfure complétement insoluble.

*c*. Enfin on peut obtenir le chlorure chromique mélangé avec une certaine quantité de chlorure potassique en faisant dissoudre et bouillir ensemble du bi-chromate potassique et du chloride hydrique. Comme ci-dessus, il y a dégagement de chlore et formation de deux chlorures; mais ces deux chlorures étant solubles restent en dissolution et ne sont plus séparables.

§ 203. **Applications.** Ce chlorure, de même que l'alun de chrome, sert à produire sur les tissus de coton des impressions gris et vert de chrome; quand il s'agit de cette dernière nuance, on ajoute au mélange une certaine quantité d'acide arsénieux. (Voyez ce genre de fabrication.)

# CHAPITRE XX.

## DU ZINC ET DE SES COMPOSÉS.

SULFATE ZINCIQUE, NITRATE ZINCIQUE, ET CHLORURE ZINCIQUE.

### *Zinc.*

| | |
|---|---|
| Formule . . . . . . . | Zn |
| Équivalent. . . . . . . | 403,23 |

§ 204. Ce métal, qui se trouve dans le commerce, se vend ou en saumons, tel qu'il provient du traitement des minerais, ou laminé et en feuilles, pour être employé en cet état. Le zinc du commerce n'est point pur, attendu que, fondu dans des vases de fer, il renferme toujours une certaine quantité de ce dernier métal. Il contient en outre du soufre et de l'arsenic s'il a été extrait de minerais chargés de sulfures et d'arséniures.

M. Vogel a publié un travail (*Journal de Physique*, t. LXXX, p. 214) qui établit : 1° que le zinc du commerce, traité par les acides sulfurique et acétique et par le chloride hydrique étendu d'eau, laisse un résidu noir, pulvérulent, formé de carbure de fer et de sulfate plombique; 2° que traité par l'acide nitrique, il laisse un résidu jaune-rougeâtre d'oxide ferrique; 3° que le zinc consommé en France ne contient ni cuivre ni arsenic, mais seulement du plomb.

Il résulte de nos propres observations que le zinc laminé qui nous vient de Belgique ne contient pas d'arsenic, tandis qu'il s'en trouve en assez fortes proportions dans le zinc en saumons qu'on tire d'Allemagne. La densité du zinc varie de 6,8 à 7,1.

§ 205. **Applications.** Le zinc entre dans la préparation directe de la plupart de ses composés. Combiné avec le cuivre, il con-

stitue un alliage particulier, le laiton, dont on fait des rouleaux d'impression, ainsi que des lames et des fils qu'on emploie dans la gravure.

### *Sulfate zincique.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . . | $\dot{\dot{\dot{S}}}$ Zn + 7 $H^2$ O |
| Équivalent. . . . . . . | 1791,75 |

§ 206. On trouve ce composé dans le commerce, où quelquefois il est vendu sous le nom de *vitriol blanc*. Il provient ou du grillage de la blende (sulfure de zinc) qui à l'air se transforme en sulfate, ou de la dissolution directe du zinc dans l'acide sulfurique étendu d'eau; c'est alors comme résidu de la préparation de l'hydrogène en grand qu'on l'obtient.

Quel que soit le procédé employé pour le préparer et le nombre de cristallisations qu'on fasse subir à ce sulfate, il renferme constamment du sulfate ferreux qui, isomorphe avec le sulfate zincique, en est par cela même inséparable. Pour le purifier, il faut le dessécher, puis le calciner au rouge cerise dans un creuset. A cette température le sulfate zincique n'éprouve aucune altération, mais le sulfate ferreux au contraire se transforme en sulfate tri-ferrique avec dégagement d'acide sulfureux, en sorte que, reprenant par l'eau le résidu de la calcination, on obtient une dissolution qui ne renferme absolument que du sulfate zincique pur, puisqu'elle précipite en blanc par le sulfure ammonique comme par le cyanure ferroso-potassique et en orangé par le cyanure ferrico-potassique, tandis que si elle contenait du fer, elle précipiterait en noir par le premier de ces réactifs et en bleu par les deux autres.

§ 207. **Applications.** Le sulfate zincique en contact avec un sel plombique ou barytique soluble concourt à la préparation par double décomposition de tous les sels zinciques nécessaires aux fabricants. Dans les essais chlorométriques, il sert à titrer les dissolutions de sulfure barytique, et enfin dans l'impression on l'emploie spécialement pour réserver des parties blanches ou des mordants sur les étoffes teintes à la cuve d'indigo.

*Nitrate zincique.*

Formule. . . . . $\dddot{N}$ Zn
Équivalent. . . . 1180,26

§ 208. On prépare ordinairement le nitrate zincique dont on se sert dans les ateliers d'impression, en faisant dissoudre le zinc dans l'acide nitrique ; mais suivant que celui-ci est plus ou moins étendu, on obtient du nitrate zincique pur ou mélangé avec une certaine quantité de nitrate ammonique, dont la base provient de la décomposition que l'acide nitrique a éprouvée de la part de l'hydrogène naissant. (Voyez notre *Intr.* à l'Ét., p. 132-129.) Outre le nitrate ammonique, il contient encore du fer, qui est le plus souvent à l'état de nitrate ferreux, et qu'on reconnaît à l'aide d'une dissolution de cyanure jaune ou rouge.

Il importe de purifier le nitrate zincique du fer qu'il renferme. Quand ce dernier s'y trouve à l'état d'oxide ferrique, il suffit de faire bouillir la dissolution avec un peu d'oxide zincique : celui-ci déplace tout l'oxide ferrique, qui se dépose sous forme de poudre. Lorsque le fer s'y trouve à l'état de sel ferreux, on doit alors avoir recours à un autre moyen : celui auquel nous donnons la préférence consiste à verser dans la dissolution chaude de nitrate quelques gouttes de *chlorure de potasse* ou de *chlorure de soude* pour oxider et précipiter le fer. On s'arrête dès que le précipité qui se forme par l'addition de la liqueur oxidante cesse d'être coloré : autrement, on précipiterait tout l'oxide zincique. Ce sel est très soluble, et, cristallisé, renferme environ 35 p. 0/0 d'eau.

§ 209. **Applications.** Le nitrate zincique entre dans la préparation d'un assez grand nombre de mordants, et surtout dans celle des mordants pour rose. Suivant les uns, il ne ferait que prévenir l'altération de l'agent épaississant employé en même temps que lui, et suivant les autres, il jouirait en outre du pouvoir de favoriser la combinaison du mordant. On se sert aussi du nitrate zincique comme réserve. (Voyez genre *Lapis*.)

*Chlorure zincique.*

Formule. . . . . . . . . $Cl^2 Zn$
Équivalent. . . . . . . 845,87

§ 210. On retire le chlorure zincique d'une dissolution du zinc du commerce dans le chloride hydrique. Celui-ci se décompose, et à mesure que le chlore s'unit au métal, l'hydrogène devient libre. Comme la dissolution renferme une certaine quantité de chlorure ferreux qui provient du fer contenu dans le zinc du commerce, pour opérer la séparation de ce chlorure, on fait arriver dans cette dissolution un courant de chlore qui fait passer le fer à l'état de chlorure ferrique, puis on fait bouillir la liqueur avec un peu d'oxide zincique pour déterminer l'entier déplacement de l'oxide ferrique. Cette purification s'effectue encore à l'aide d'un chlorure d'oxide (chlorure de potasse); quelques gouttes de ce sel ajoutées à une dissolution neutre de chlorure zincique oxident et précipitent le fer qu'elle renferme.

§ 211. **Applications.** Ce sel est employé concurremment avec le nitrate zincique, et entre dans la confection des mordants pour roses et pour réserves.

## CHAPITRE XXI.

### DE L'ÉTAIN ET DE SES COMPOSÉS.

OXIDE STANNEUX, OXIDE STANNIQUE, CHLORURE STANNEUX, CHLORURE STANNIQUE, CHLORURE STANNICO-AMMONIQUE.

*Etain.*

Formule.. . . . . . . . Sn
Équivalent. . . . . . . 735,29

§ 212. Ce métal, qui paraît avoir déjà été employé du temps de Moïse, se trouve dans le commerce. On le tire de l'Inde, du Mexique, de l'Angleterre, de la Saxe et de la Bohême. D'un blanc presque aussi pur que celui de l'argent et très malléable, il a une odeur et une saveur *suî generis*

très prononcée et très désagréable. Sa pesanteur varie de 7,28 à 7,29. C'est le métal qui a le point de fusion le plus bas : il peut être coulé sur une feuille de papier ou sur des étoffes quelconques sans les charbonner. D'après Newton, son point de fusion serait = à 212°, et d'après Chrichton, à 228°.

Les étains du commerce peuvent être accompagnés de différents corps. Ils renferment quelquefois ensemble ou séparément, du plomb, du cuivre, du fer, et même, mais plus rarement, de l'arsenic. Dans le commerce, on juge de la pureté de l'étain par ses propriétés physiques : ainsi il sera considéré comme d'autant plus pur qu'il sera plus blanc, qu'il présentera moins d'indices de cristallisation, et que, plié, il fera entendre un cri plus aigu. Indépendamment de ces moyens d'essai, qui donnent cependant des résultats assez certains, il en est d'autres auxquels il vaut mieux avoir recours et qui sont basés sur l'oxidation facile de l'étain par l'acide nitrique et sa transformation en oxide stannique insoluble Après avoir introduit 5 grammes d'étain laminé ou en grenaille dans une petite fiole, on y ajoute assez d'acide nitrique pour attaquer tout l'étain. On fait évaporer le tout à siccité, afin de donner de la cohésion à l'oxide stannique ; on traite le résidu par une eau aiguisée d'acide nitrique ; on fait bouillir, afin de dissoudre le plomb et le cuivre qui pourraient accompagner l'étain ; on filtre, puis on lave bien l'oxide stannique en dépôt sur le filtre, et on le calcine dans une petite capsule de porcelaine. Si, après la calcination, il est blanc, c'est la preuve que l'étain ne contenait pas de fer, car, dans le cas contraire, il présenterait une teinte jaunâtre. On doit évaporer jusqu'à siccité la liqueur nitrique qui peut contenir du cuivre et du plomb, afin d'expulser l'excès d'acide nitrique. Si elle renferme du plomb seulement, elle sera incolore, précipitant en blanc par l'acide sulfurique, en jaune par le chromate potassique, et en noir par le sulfide hydrique ; si elle renferme du cuivre, elle sera colorée en bleu, ne précipitera point par l'acide sulfurique, se colorera en bleu céleste

par l'ammoniaque, et quel que soit son degré de dilution, donnera une coloration cramoisie par le cyanure ferroso-potassique. Si le plomb et le cuivre se rencontrent en même temps dans l'étain, on précipite le premier à l'état de carbonate insoluble, au moyen du carbonate ammonique alcalin, tandis que le cuivre reste en dissolution à l'état de carbonate double, soluble et bleu, qu'il est toujours facile de séparer par filtration.

Le meilleur moyen pour essayer les étains est sans contredit celui qu'indique Proust (*Journal de Physique*, t. LXXIX, p. 119). Il consiste à chauffer, dans une petite cornue, de l'étain avec un excès de chlorure mercurique. Tout l'étain disparaît; et s'il contenait du fer, du cuivre ou du plomb, seuls ou mélangés, ces métaux restent pour résidu.

On décèle la présence de l'arsenic dans l'étain en dissolvant ce dernier dans le chloride hydrique, et en faisant passer le gaz au travers d'une dissolution de nitrate argentique. L'argent, s'il y a de l'arsenic, se trouve précipité en même temps que ce dernier entre en dissolution dans le liquide; quand celui-ci est débarrassé de l'excès d'argent par le chloride hydrique, on fait évaporer la liqueur et l'on y constate la présence de l'arsenic à l'aide d'un petit flacon surmonté d'un tube effilé dans lequel on introduit du zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique avec la liqueur provenant du gaz. L'hydrogène qui naît de cette réaction, brûlé sur une soucoupe de porcelaine, y dépose des taches métalliques miroitantes si l'arsenic fait partie de l'étain examiné.

§ 213. **Applications.** L'étain étant la matière première de laquelle dérivent directement la plupart des composés de ce métal, est fréquemment employé dans les fabriques. Il entre dans la composition de quelques alliages et notamment de celui qui sert à couler des empreintes. (Voyez *Gravure en cliché.*) Dissous dans le chloride hydrique, il concourt à la formation du sel d'étain; dissous de même dans des mélanges d'acide nitrique et de chloride hydrique, ou d'acide nitrique et de chlorure, ou bien enfin de chloride hydrique et de nitrate, il

est la base d'une foule de préparations désignées sous le nom de *compositions d'étain ;* et comme il peut jouer le rôle de corps désoxidant en présence d'une base salifiable puissante, il est mis en contact avec l'indigo quand il s'agit de faire passer celui-ci à l'état soluble par une désoxidation. (Voyez *Bleu d'application solide.*)

*Oxide stanneux.*

Formule. . . . . . . . Sn O
Équivalent. . . . . . 835,29

§ 214. L'oxide stanneux est anhydre ou hydraté ; pour l'obtenir dans ce dernier état, on décompose une solution de chlorure stanneux par l'hydrate ammonique en léger excès (1). Il se produit du chlorure ammonique et de l'oxide stanneux qui, en présence de l'eau, se combine avec elle et se précipite. Recueilli sur un filtre et lavé à l'eau tiède, il peut être chauffé sans perdre son eau ; mais à une température de plus de 100°, il passe à l'état anhydre.

§ 215. **Applications.** Cet oxide est un des agents désoxidants les plus énergiques ; mélangé avec les oxides alcalins, il désoxide l'indigo et le rend soluble dans les alcalis caustiques. On se sert de sa solution pour préparer les toiles destinées à recevoir les impressions genre vapeur.

*Oxide stannique.*

Formule. . . . . . . Sn $O^2$
Équivalent. . . . . . 935,29

§ 216. Cet oxide existe sous deux états et possède des propriétés tout-à-fait distinctes. Quand il provient de l'oxidation de l'étain par l'acide nitrique ou par l'oxide mercurique, il est tout-à-fait

(1) On peut substituer à l'hydrate ammonique une dissolution de carbonate potassique ou sodique ; celle-ci fournit un précipité d'oxide qui ne renferme pas d'acide carbonique.

insoluble dans les acides et impropre à former aucune combinaison par voie humide. Quand au contraire il résulte de la décomposition du chlorure stannique par une solution concentrée d'hydrate ammonique, comme dans la préparation de l'oxide stanneux, il est soluble dans l'acide nitrique, ainsi que dans plusieurs autres acides, et, desséché à l'air, devient d'un blanc lustré. Chauffé à 55°, il perd la moitié de son eau, et se transforme en un autre hydrate friable, à demi transparent et à cassure vitreuse. A cette même température, sa dissolution dans les acides se décompose facilement, à moins qu'elle ne renferme des sels ammoniacaux. L'oxide stannique est une base si faible qu'il est considéré comme un véritable acide. Il forme en effet des combinaisons définies avec la plupart des bases. Proust a fait connaître (*Journal de Physique*, t. LXI, p. 349) une combinaison définie et cristalline, formée d'oxide stannique, d'oxide potassique et d'eau. Les cristaux ainsi obtenus, chauffés dans une cornue, ont abandonné leur eau, et Proust dit les avoir portés au rouge sans les fondre et en leur conservant leur forme cristalline.

§ 217. **Applications.** L'oxide stannique est la base de plusieurs préparations d'étain qui ne sont pas sans importance dans la teinture : dissous dans la potasse et dans quelques acides, il sert à la préparation des toiles pour certains genres d'impressions. (Voyez *Couleurs d'application.*)

*Chlorure stanneux cristallisé.*

Formule. . . . . . . $Cl^2\ Sn + H^2\ O$
Équivalent. . . . . . 1290,42

§ 218. Ce composé est fourni par le commerce, qui le vend le plus communément sous le nom de sel d'étain, mais quelquefois aussi sous celui de *proto-hydro-chlorate* ou *proto-chlorure d'étain*. Obtenu par la dissolution de l'étain dans le chloride hydrique, ce sel contient, outre le chlorure stanneux, une petite quantité de sulfate stanneux et de chlorure stannique : il

est très soluble dans l'eau. Sa dissolution précipite en brun par le sulfide hydrique, et le sulfure ainsi obtenu doit se dissoudre sans laisser de résidu dans les sulfures alcalins. Comme il contient quelquefois une certaine quantité de chlorure stannique, il est bon d'en traiter la solution par une lame de zinc qui précipite tout l'oxide stannique, comme aussi de le faire agir sur un sel ferrique si l'on veut établir le pouvoir désoxidant de sa solution titrée.

§ 219. **Applications.** On fait un fréquent usage du chlorure stanneux. Après l'avoir dissous dans l'eau, on peut, en y ajoutant une quantité de chlore égale à celle qu'il contient lui-même, le transformer en chlorure stannique (deuto-chlorure d'étain), et en le traitant par l'acide nitrique, obtenir la *composition d'étain* des teinturiers. Traité par l'acide sulfurique faible ou concentré, froid ou chaud, il donne naissance aux sulfates stanneux et stannique : décomposé par l'ammoniaque et par les carbonates alcalins, il entre dans la préparation de l'oxide stanneux. Le rôle important qu'il joue dans la toile peinte est basé sur son énergique pouvoir désoxidant. C'est par suite de cette propriété qu'il ramène instantanément les sels ferriques à l'état de sels ferreux, et qu'il est employé soit pour réaliser des enlevages blancs sur des fonds colorés par l'oxide ferrique, soit pour s'opposer à la fixation de cet oxide, qui, dans certains genres de fabrication, recouvre le mordant aluminique (Voyez *Rouge rongeant ou absorbant*). Comme il détruit le suroxide manganique toutes les fois qu'il est en contact avec ce dernier, on s'en sert pour enlevage blanc sur fond bistre simple, et enlevage bleu sur fond bistre cuvé. (Voyez *Bistre.*) Le chlorure stanneux entre aussi dans la préparation du bleu et du vert d'application solides ainsi que dans les opérations d'avivage du rouge turc. Enfin, seul ou avec le concours de l'acide sulfurique ou d'un alcali, on l'emploie pour préparer les toiles destinées à recevoir l'impression des couleurs qui se fixent à la vapeur.

*Chlorure stannique.*

Formule. . . . . . . $Cl^4 Sn$
Équivalent. . . . . . 1620,60

§ 220. Ce sel se trouve dans le commerce ; mais assez généralement le fabricant le prépare dans ses laboratoires. Il y a plusieurs moyens de le préparer. On peut, par exemple, traiter directement le chlorure stanneux anhydre par un courant de chlore jusqu'à ce que celui-ci cesse d'être absorbé ; ou bien dissoudre ce chlorure et en exposer la solution à un courant de chlore gazeux jusqu'à ce que ce dernier y soit en excès : on chauffe alors la dissolution, l'excès de chlore se dégage en même temps que l'eau, et par une concentration convenable on obtient une dissolution de laquelle se séparent par le refroidissement des cristaux de chlorure stannique hydraté, qui contiennent le tiers de leur poids d'eau de cristallisation (1). On obtient aussi le chlorure stannique en introduisant de l'étain dans un tube de verre légèrement courbé en U et communiquant par une de ses extrémités avec un appareil duquel se dégage du chlore lavé et sec, et par l'autre avec un récipient. Le chlore se combinant déjà avec le métal à la température ordinaire, il y a d'abord production de chlorure stanneux, et ensuite de chlorure stannique qui se volatilise et se rend dans le récipient par l'effet soit de la chaleur qui se développe durant la combinaison, soit de celle qu'on a produite pour chauffer le tube à la fin de l'opération. Enfin un autre moyen de préparer le chlorure stannique consiste à faire dissoudre à chaud l'étain dans l'eau régale.

A l'aide d'un sel aurique, qui est toujours réduit par le chlorure stanneux, on peut reconnaître si dans ces diverses préparations tout l'étain se trouve à l'état de chlorure stannique.

---

(1) Quand le chlore employé à la chloruration n'a pas été bien lavé, le chlorure stannique renferme toujours une certaine quantité de manganèse provenant du chloride manganique qui s'est volatalisé.

§ 221. **Applications.** On emploie ce chlorure pour aviver certaines couleurs garancées, pour préparer les toiles qui doivent recevoir des couleurs vapeur, et surtout pour faire les couleurs d'application. (Voyez ce genre.)

*Chlorure stannico-ammonique.*

§ 222. Sous le nom de sels d'étain pour rose (Kestner), on vend dans le commerce des chlorures doubles qu'on obtient avec la plus grande facilité en dissolvant dans l'eau 1 équivalent de chlorure ammonique avec 1 équivalent de chlorure stanneux ou stannique : la liqueur évaporée convenablement laisse déposer de très beaux cristaux. Pour reconnaître dans ces sels la présence de l'ammoniaque, on en fait dissoudre une petite quantité, à laquelle on ajoute de la chaux, de la potasse ou de la soude. Si l'ammoniaque en fait partie, il se dégage en se décelant tant par son odeur que par l'action qu'il exerce sur le papier de tournesol rougi par les acides.

§ 223. **Applications.** Le chlorure stannico-ammonique s'emploie spécialement dans quelques couleurs d'application.

## CHAPITRE XXII.

### DE L'ANTIMOINE ET DE SES COMPOSÉS.

ANTIMOINE, SULFURE ET SULFIDE ANTIMONIQUE.

On trouve dans le commerce l'antimoine, le sulfure antimonique natif purifié, et enfin l'oxi-sulfure, desquels on fait dériver dans les arts toutes les préparations de l'antimoine.

*Antimoine.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . | Sb |
| Équivalent. . . . . . | 806 |

§ 224. Ce métal, d'un blanc gris très éclatant, développe par le frottement, ou quand il est réduit en vapeur, une odeur toute

particulière qui a quelque analogie avec celle de l'ail et de la graisse mélangés. Il est susceptible d'affecter une forme régulière qui est celle de l'octaèdre. Tel qu'on le rencontre dans le commerce, il présente toujours une structure lamellaire, dont les lamelles s'entrecroisent en divers sens. Sa pesanteur spécifique est de 6,71 à 6,86. Il est très cassant, et comme tel, susceptible d'être réduit en poudre impalpable; peu dur par lui-même, il imprime, au contraire, à ses alliages une grande dureté. Son point de fusion ne s'élève pas au-dessus de 430° c. Traité par l'acide nitrique concentré, il se transforme en acide antimonieux insoluble.

§ 225. **Applications.** L'antimoine est particulièrement employé à former certains alliages : combiné avec le plomb, il constitue un alliage très dur et tenace, dont on se sert pour couler des empreintes destinées à l'impression; sous l'influence de la potasse et de la soude caustique, il agit comme agent réducteur de l'indigo, dont il favorise la dissolution dans les alcalis.

### *Sulfure antimonique.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . . . . | $\dddot{St}$ ou $Sb^2 S^3$ |
| Équivalent. . . . . . . . . | 2216,4 |

§ 226. Ce composé se trouve dans le commerce en pains coniques qui ont la forme des vases dans lesquels il a été fondu. Au milieu de ces pains on distingue une foule d'aiguilles cristallines d'un gris bleuâtre et métallique, très cassantes et facilement pulvérisables. Projeté sur des charbons rouges, ce sulfure fond d'abord et ne tarde pas à répandre, par son oxidation au contact de l'air, une fumée blanche accompagnée d'une odeur prononcée d'acide sulfureux : décomposé par le chloride hydrique concentré, il donne du sulfide hydrique et du chloride antimonique. On met souvent cette décomposition à profit pour préparer le sulfide hydrique.

§ 227. **Applications.** Le sulfure antimonique n'est pas utilisé

directement ; mais on l'emploie à la préparation du sulfide antimonique, qui, déposé sur les tissus, joue le rôle de matière colorante. Pour obtenir ce sulfide on prend :

1 éq. de sulfure antimonique ou 2216,40,
1 éq. de sulfate sodique ou 892,06,
et 4 éq. de charbon 75 × 4 ou 300.

Ces corps, bien mélangés, sont introduits dans un creuset et calcinés au rouge ; le charbon, en s'emparant de l'oxigène du sulfate sodique, transforme ce dernier en sulfure qui reste uni au sulfure antimonique, avec lequel il forme un sulfo-sel. La masse calcinée est dissoute dans l'eau ; on y ajoute environ 3 équivalents de soufre ou 650 ; on fait bouillir le tout pendant plusieurs heures, puis en le filtrant au travers d'une toile on obtient une liqueur qui, réunie aux eaux de lavage et évaporée convenablement, donne des cristaux volumineux et réguliers de *sulfo-antimoniate sodique*. Les fabricants désignent ce sel sous le nom de sel de Zuber, le premier qui l'ait préparé en Alsace. Lorsqu'il a été dissous et qu'on l'imprime sur toile pour le décomposer ensuite par un acide, il donne diverses nuances de couleur bois ou brune, suivant qu'il est seul ou que par des passages dans une dissolution de sels cuivriques ou plombiques, il se trouve combiné avec les bases de ces derniers.

## CHAPITRE XXIII.

### DU BISMUTH ET DE SES COMPOSÉS.

*Bismuth.*

Formule. . . . . . . . . . Bi
Équivalent. . . . . . . . . 886,92

§ 228. Le bismuth est toujours le produit de l'exploitation des minerais qui le renferment. Ce métal, qui présente beaucoup de ressemblance avec l'antimoine, par sa texture lamelleuse, s'en distingue cependant facilement par sa couleur, qui est d'un blanc gris un peu rougeâtre, par la propriété

dont il jouit de cristalliser en trémies pyramidales qui dérivent du cube, par son point de fusion, qui est fixé à $+247°$, par sa densité, qui est de 9,822, et enfin parce que, traité par l'acide nitrique concentré, il s'oxide, passe à l'état de nitrate et se dissout sans laisser de résidu.

§ 229. **Applications.** Le bismuth sert à la préparation du nitrate et du chlorure bismutiques, qu'on obtient, le premier en dissolvant le bismuth dans l'acide nitrique, et le second en attaquant ce métal par l'eau régale et en faisant évaporer la liqueur. Il constitue en outre, avec l'étain et le plomb, un alliage fusible dont on se sert pour clicher des gravures, et c'est là son application la plus importante.

# CHAPITRE XXIV.

## DU CUIVRE ET DE SES COMPOSÉS.

SULFATE, NITRATE, CHLORURE ET ACÉTATE CUIVRIQUES, ACÉTATE BI-CUIVRIQUE.

*Cuivre.*

Formule. . . . . . . . . Cu
Équivalent. . . . . . . . 395,70

§ 230. Ce métal, très répandu dans le commerce, est d'un beau rouge éclatant. Il tient le troisième rang parmi les métaux sous le rapport de la malléabilité, et le cinquième sous celui de la ductilité.

Le cuivre qu'on rencontre dans le commerce n'est pas chimiquement pur, et les qualités particulières que possèdent certaines espèces paraissent devoir être attribuées à la présence des matières étrangères qui les accompagnent. Ainsi, d'après M. Berthier, un cuivre venant de la Suisse, et recherché pour sa flexibilité et sa mollesse, contenait :

| | | |
|---|---|---|
| Potassium . . . . . . . | 0,0038 | |
| Calcium . . . . . . . . | 0,0033 | = 0,008 |
| Fer. . . . . . . . . . . | 0,0017 | |

Le tableau que nous donnons ici, emprunté à l'ouvrage de ce

savant sur la voie sèche, fait connaître les compositions de quelques cuivres rouges du commerce. (T. II, p. 452.)

| | Drontheim. | Hongrie. | TOKA rouge. | TOKA gris. | Pérou. |
|---|---|---|---|---|---|
| Cuivre. . . . | 0,995 | 0,992 | 0,978 | 0,958 | 0,978 |
| Plomb. . . . | 0,005 | » | 0,019 | 0,040 | » |
| Antimoine. . | » | 0,007 | » | » | » |
| Fer . . . . . | » | 0,001 | 0,003 | 0,002 | 0,020 |
| Soufre. . . . | » | » | » | » | 0,002 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

§ 231. **Applications.** On emploie le cuivre à la confection des vases et appareils indispensables dans les fabriques de toiles peintes, à celle des rouleaux et des plaques sur lesquels on grave en taille-douce. En l'alliant au zinc, on obtient le cuivre jaune, dont on se sert concurremment avec le cuivre rouge pour faire les rouleaux d'impression. Il constitue, avec de faibles proportions de zinc et des traces d'étain, un alliage dont on fait les racles dits de composition. Enfin il sert directement à la préparation de la plupart des combinaisons cuivriques employées dans les arts.

*Sulfate cuivrique cristallisé.*

Formule. . . . . . . . . $\dot{\dot{\dot{S}}}\dot{Cu} + 5\ H^2O$

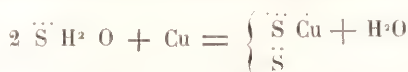
Équivalent. . . . . . . . 1559,26

§ 232. Ce sel est connu dans le commerce sous le nom de vitriol bleu, de vitriol de Chypre, et enfin, associé à des proportions diverses de sulfate ferreux, il prend le nom de vitriol de Saltzbourg, 1$^{re}$, 2$^{e}$ et 3$^{e}$ aigle.

Le sulfate cuivrique, que l'on trouve depuis quelques années dans le commerce, provient des opérations de l'affinage des matières d'or et d'argent, dans lesquelles on décompose le sulfate argentique sous l'influence de l'eau chauffée à l'ébullition,

par des lames de cuivre. Le sulfate cuivrique qui se produit alors est retiré de la liqueur par l'évaporation, qui l'amène à l'état cristallin.

On peut aussi l'obtenir en traitant directement le cuivre par l'acide sulfurique concentré : celui-ci passe à l'état d'acide sulfureux en cédant de l'oxigène au métal, qui s'oxide et se combine avec une portion de l'acide sulfurique non décomposé. Cette réaction a lieu d'après la formule :



$$2\,\dddot{S}\,H^2\,O + Cu = \begin{cases} \dddot{S}\,Cu + H^2O \\ \ddot{S} \end{cases}$$

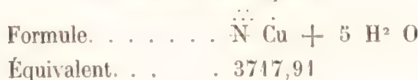
Pour reconnaître si le sulfate cuivrique contient du fer, on dirige dans la dissolution du sulfide hydrique, qui en précipite tout le cuivre. Cette liqueur, additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique, puis évaporée presque à siccité, possédera, si elle renferme du fer, tous les caractères des sels ferriques, c'est-à-dire qu'elle précipitera en rouille par l'ammoniaque, en bleu par le cyanure ferroso-potassique et en noir par le sulfure ammonique. On peut aussi faire bouillir une dissolution de sulfate cuivrique avec un peu d'acide nitrique afin de transformer le sel ferreux en sel ferrique, et précipiter ensuite l'oxide ferrique par l'ammoniaque qui, employée en excès, redissoudra tout le cuivre.

100 parties d'eau dissolvent, à la température ordinaire, 25 parties de sulfate cuivrique et 100 parties d'eau chauffée à 100° en dissolvent 60 parties.

§ 233. **Applications.** Le sulfate cuivrique entre dans la composition de la couleur noire, et y joue par sa base le double rôle de mordant et d'agent oxidant. On s'en sert pour déposer sur la toile l'hydrate cuivrique, soit qu'on l'utilise directement lui-même comme couleur, soit qu'il devienne la base de l'arsénite cuivrique qu'on forme directement sur les tissus ; on s'en sert aussi pour faire des réserves à la cuve d'indigo, pour relever le ton de certaines couleurs organiques et inorganiques, et pour

préparer, par voie de double décomposition, quelques sels solubles à base cuivrique ; enfin, combiné avec le sulfate ammonique, il constitue un sel double employé dans plusieurs couleurs d'application.

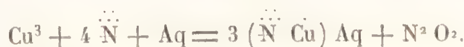
*Nitrate cuivrique.*



Formule. . . . . . . $\overset{\cdots}{N}\,\dot{Cu} + 5\ H^2O$

Équivalent. . . . 3717,91

§ 234. Le nitrate cuivrique se prépare en grand dans les fabriques de produits chimiques, et en petit dans les laboratoires particuliers. Pour l'obtenir, on dissout à froid d'abord, puis à chaud, de la tournure ou de la limaille de cuivre dans l'acide nitrique. Une partie de cet acide oxide le cuivre en se décomposant, et forme de l'oxide cuivrique qui se combine avec la portion d'acide non décomposé pour donner naissance au nitrate cuivrique. En même temps que celui-ci se produit, il y a dégagement d'oxide nitrique, ainsi que le démontre la formule ci-après :



$$Cu^3 + 4\,\overset{\cdots}{N} + Aq = 3\,(\overset{\cdots}{N}\,\dot{Cu})\,Aq + N^2O^2.$$

Pour avoir ce sel cristallisé, on fait évaporer la dissolution nitrique jusqu'à ce qu'elle ait acquis une consistance sirupeuse, on l'abandonne ensuite à elle-même, et, par le refroidissement, il se dépose des cristaux sous forme de parallélipipèdes allongés, d'un beau bleu, d'une saveur âcre et métallique, qui, exposés à l'air humide, ne tardent pas à tomber en déliquescence en raison de leur affinité pour l'eau. Ces cristaux sont complétement solubles dans l'alcool, et par ce caractère se distinguent et se séparent au besoin du sulfate qui les accompagne, s'ils n'ont pas été préparés avec soin.

100 parties de ce sel cristallisé, calcinées au rouge sombre dans un petit creuset de platine ou de porcelaine, doivent laisser un résidu d'oxide cuivrique du poids de 66,66.

§ 235. **Applications.** Le nitrate cuivrique est employé comme agent oxidant des matières colorantes (Voyez *Couleurs d'ap-*

*plication*) ; il entre aussi dans la composition des réserves dans les genres gros bleu et bleu lapis, ainsi que dans celle de quelques mordants ; enfin, associé au nitrate ammonique, il forme un sel double, le nitrate cuprico-ammonique, qui dans plusieurs circonstances remplace le nitrate simple.

*Chlorure cuivrique.*

Formule. . . . . . . . $Cl^2\ Cu$
Équivalent. . . . . . . 838,35

§ 236. Ce composé est toujours un produit de laboratoire. On l'obtient soit en dirigeant un courant de chlore sur un volume de tournure de cuivre chauffée au rouge, soit en dissolvant du cuivre dans l'eau régale, et dans ce cas le chlorure cuivrique se trouve à l'état liquide. Pour l'amener à l'état solide, il suffit d'évaporer la dissolution jusqu'à un certain point et de l'abandonner au refroidissement : il se produit alors des cristaux sous forme de longs prismes rectangulaires à 4 pans colorés en vert et renfermant environ 22 p. 0/0 d'eau. Ce sel est très soluble dans l'alcool, qu'il colore en vert ; et combiné avec le chlorure ammonique, il donne naissance à de très beaux cristaux bleus renfermant de l'eau de cristallisation.

§ 237. **Applications.** Le chlorure cuivrique est employé comme agent oxidant. Autant que possible on devrait le substituer au nitrate cuivrique dans les impressions sur laine, attendu que celui-ci contient souvent de l'acide nitrique libre, qui, ainsi que l'acide nitrique du nitrate, peut colorer la laine en jaune, ce qui n'a pas seulement pour effet de changer la nuance de la couleur imprimée sur le tissu, mais encore de rendre celui-ci impropre à la retenir.

*Acétate cuivrique.*

Formule. . . . . . . . $\overline{A}\ Cu + H^2\ O$
Équivalent. . . . . . . 1251,36

§ 238. Dans le commerce ce sel est connu sous les différents noms de *verdet*, de *vert-de-gris cristallisé*, de *cristaux de Vénus*

et de *vert-de-gris distillé*. Il contient environ 9 p. 0/0 d'eau de cristallisation, est peu soluble dans l'alcool, et exige près de cinq fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre : sa dissolution, en se refroidissant, laisse déposer des cristaux qui ont la forme d'octaèdres allongés, à base rhomboïdale.

100 parties de ce sel, calcinées au contact de l'air dans une capsule de platine ou de porcelaine, doivent laisser un résidu de 39,61. Il est rare que cet acétate renferme des matières étrangères : toutefois il sera toujours facile de s'assurer de sa pureté au moyen des opérations que nous indiquerons pour essayer l'acétate bicuivrique.

D'après des observations que nous avons faites, il existerait un acétate cuivrique bleu et très efflorescent, contenant une autre proportion d'eau que l'acétate du commerce.

§ 239. **Applications.** Ce sel a été employé par quelques fabricants comme base de réserves dans les genres gros bleu. Il sert à la préparation du vert de Schweinfurt (arsénite cuivrique) à laquelle on procède en introduisant dans un alambic de l'acétate cuivrique, de l'eau et de l'acide arsénieux. Si l'on chauffe ce mélange, l'acide arsénieux déplace l'acide acétique et forme avec lui un arsénite, qui est toujours mélangé d'une certaine quantité d'acétate basique (*Journal de la Société industrielle de Mulhouse*, t. VII, p. 82). Enfin on le fait entrer dans beaucoup de couleurs d'application.

*Acétate bi-cuivrique.*

Formule. . . . . . . $\overline{A}$ Cu Cu + 6 $H^2$ O
Équivalent. . . . . . 2309,03

§ 240. Ce composé, produit de l'oxidation de lames de cuivre exposées sur le marc de raisin en fermentation à l'air, est connu dans le commerce sous le nom de *vert-de-gris ;* il se présente sous deux aspects différents : il forme tantôt une masse d'un bleu clair parsemée d'une foule de paillettes cristallines, tantôt une masse verdâtre dans laquelle les paillettes cristallines sont

moins prononcées. Ces différences dans la nuance correspondent à des degrés différents d'hydratation. Comme l'eau ne dissout que 56 p. 0/0 de ce produit, il est sujet à être frelaté. Il sera exempt de matières étrangères si, traité par l'acide nitrique pur et étendu d'eau, il s'y dissout complétement sans produire d'effervescence sensible. Dans ce cas sa dissolution ne précipite ni par le chlorure barytique, si elle ne contient pas de sulfates, ni par le nitrate argentique, si elle ne contient pas de chlorures ; enfin, en dirigeant dans cette même dissolution nitrique un courant de sulfide hydrique pour en précipiter tout le cuivre, on obtient par la filtration une liqueur qu'on fait évaporer, et le résidu calciné doit disparaître complétement.

§ 241. **Applications.** Le vert-de-gris est employé dans toutes les circonstances où l'on fait usage d'acétate cristallisé ; mais on a soin d'en saturer l'excès de base soit par une certaine quantité de vinaigre, soit par tout autre acide ou sel acide.

## CHAPITRE XXV.

### DU PLOMB ET DE SES COMPOSÉS.

ACIDE PLOMBIQUE, SUROXIDES PLOMBEUX ET PLOMBIQUE, CARBONATE, NITRATE, ACÉTATE ET SULFATE PLOMBIQUES.

*Plomb.*

Formule. . . . . . . . . . . . Pb
Équivalent. . . . . . . . . . . 1294,50

§ 242. Ce métal, un des plus anciennement connus, est d'un blanc bleuâtre très éclatant tant que sa surface n'a pas reçu le contact de l'air ; quoique sans saveur, il a une odeur prononcée. Il est assez mou pour pouvoir être rayé avec l'ongle ; sa densité est = à 11.3803 ; il fond à 334° c.

On distingue deux espèces de plomb : les plombs d'œuvre et les plombs marchands ; les premiers sont le produit immédiat et direct du traitement que l'on fait subir aux minerais de plomb. Les plombs de cette espèce n'ayant point passé à la coupelle,

renferment toujours une certaine quantité d'argent. Les plombs marchands livrés par le commerce sont le produit de la revivification des litharges; ils ne renferment plus que des traces d'argent. Indépendamment de cette dernière espèce de plomb, on en vend encore de qualités inférieures, dites *plombs aigres*, en raison des corps étrangers, tels que l'antimoine et l'arsenic, qu'ils renferment. D'après M. Berthier, il y a de ces plombs qui contiennent depuis 1 jusqu'à 22 p. 0/0 de métaux étrangers et surtout d'antimoine. Le plomb marchand contient presque toujours une petite quantité de cuivre et de fer; on y décèle la présence de ces métaux en traitant le plomb par l'acide nitrique, qui les dissout tous excepté l'antimoine. En faisant évaporer et cristalliser la liqueur, on sépare la majeure partie du plomb à l'état de nitrate, et si les eaux-mères sont ensuite traitées par le chloride hydrique, presque tout ce métal se précipite à l'état de chlorure plombique peu soluble. On fait alors évaporer la liqueur pour expulser une portion de l'acide en excès, on reprend le résidu par l'alcool pur, et le plomb se sépare en entier à l'état de chlorure complétement insoluble dans ce liquide, tandis que le cuivre et le fer y restent en dissolution. Que si l'on soumet à une distillation la solution alcoolique pour en retirer l'alcool, il reste un résidu qui, dissous et traité par le sulfide hydrique, donne un précipité noir qui a tous les caractères du sulfure cuivrique, s'il se trouvait du cuivre dans le plomb. Si ce dernier contenait en outre du fer, la liqueur dont on aurait séparé le sulfure cuivrique précipiterait en noir par le sulfure ammonique, et le précipité obtenu présenterait à l'analyse tous les caractères du sulfure ferreux.

§ 243. **Applications.** Laminé, le plomb sert à confectionner les bassins et les chaudières destinés à contenir des liquides corrosifs. C'est dans des vases de ce métal que l'on passe les pièces à l'acide sulfurique étendu. Le plomb entre en outre dans la composition de plusieurs alliages fusibles dont on se sert pour couler des clichés.

*Oxide plombique.*

Formule. . . . . . . $\dot{Pb}$ ou Pb O
Équivalent. . . . . . 1394,50

§ 244. Ce composé, suivant qu'il a ou n'a pas subi la fusion, est connu sous deux dénominations différentes. Dans le premier cas, il porte le nom de *litharge*, qu'on distingue quelquefois en *litharge d'or* ou d'un jaune rougeâtre et en *litharge d'argent* ou d'un jaune plus pâle, à reflet brillant et argentin; dans le second cas il reçoit celui de massicot, et il est le produit intermédiaire de la fabrication du minium.

Les litharges du commerce contiennent ordinairement du cuivre et du fer en faibles proportions, une certaine quantité d'acide silicique provenant des fourneaux dans lesquels elles ont été préparées, enfin de l'acide carbonique enlevé à l'air.

Pour reconnaître la pureté d'une litharge, il faut en traiter à chaud, au moyen de l'acide nitrique étendu, 10 à 15 grammes qui se dissoudront sans laisser de résidu notable, si la litharge ne contient ni acide silicique, ni sulfate plombique, ni aucune substance terreuse. On traite cette solution, une fois qu'elle est évaporée, comme les dissolutions de plomb, pour pouvoir constater, à l'aide du sulfide hydrique et du sulfure ammonique, la présence ou l'absence du cuivre et du fer.

Si des substances terreuses, solubles dans l'acide nitrique, souillaient la litharge, on les découvrirait sous forme de résidu, en évaporant à siccité la liqueur dont on aurait préalablement séparé le cuivre et le fer.

§ 245. **Applications.** C'est avec la litharge que l'on forme directement les sels plombiques, tels que le nitrate, l'acétate basique, etc.; mais on peut y substituer avec avantage le massicot, qui se dissout plus facilement dans les acides, et dont on constate la pureté par les moyens que nous venons d'indiquer pour la litharge.

La litharge et le massicot forment encore avec les bases alcalines des combinaisons salines dans lesquelles l'oxide plombique fonctionne à la manière des acides. On les fait entrer dans la composition de certains mastics, et l'on s'en sert aussi pour rendre les huiles siccatives.

### *Suroxide plombeux.*

Formule. . . . . . . . . . . $\ddot{Pb} + \dot{Pb}^2$ ou $P^3O^4$
Équivalent. . . . . . . . . . 4283,5

§ 246. Ce suroxide, connu dans le commerce sous le nom de minium, est le produit de la suroxidation du massicot exposé à une température inférieure au rouge. Il existe plusieurs variétés de minium ; mais dans la composition de tous on retrouve du suroxide plombique uni à des quantités variables d'oxide plombique.

La présence des matières étrangères dans le minium se reconnaît de la même manière que dans la litharge ; toutefois il faut avoir la précaution de calciner préalablement le minium au rouge pour en expulser l'oxigène et le rendre lui-même complétement soluble dans les acides.

§ 247. **Applications.** L'emploi du minium est très limité dans les fabriques ; il entre dans la composition d'un lut pour les ajustages de machines à vapeur, et sert à colorer en rouge certains bois destinés à la gravure.

### *Suroxide plombique.*

Formule. . . . . . . . . . . . $\ddot{Pb}$
Équivalent. . . . . . . . . . . 1494,50

§ 248. On obtient ce composé, qui est toujours un produit de laboratoire, en traitant à chaud, par l'acide nitrique étendu, le minium ou suroxide plombeux, qu'on peut considérer comme une combinaison de suroxide et d'oxide plombiques. Ce dernier se dissolvant à la faveur de l'acide nitrique, le suroxide plombique reste pour résidu, et il ne s'agit plus que de le laver à l'eau chaude pour l'avoir pur. Il est une circonstance où la formation

du suroxide plombique intéresse surtout le fabricant : c'est lorsqu'un sel plombique, soluble ou insoluble, se trouve en contact, à la température de 70 à 80°, avec le chlorure de chaux. L'acide hypo-chloreux de ce chlorure de chaux se décompose en présence de l'oxide plombique, qu'il transforme en partie en chlorure et en partie en suroxide plombique.

§ 249. **Applications.** Le suroxide plombique formé sur la toile peut jouer trois rôles différents : celui d'agent oxidant, et alors il détruit, dans certaines circonstances, la matière colorante qu'il recouvre ou dont il est recouvert, celui de mordant jaune de chrome, lorsqu'il repasse à l'état d'oxide plombique, et enfin celui de matière colorante (couleur chamois foncé).

### *Carbonate plombique.*

Formule. . . . . . . . . . . $\ddot{C}\,\dot{P}b$

Équivalent. . . . . . . . . . 1670,94

§ 250. Dans le commerce ce produit est connu sous les différents noms de *céruse*, de *blanc de plomb*, de *blanc d'argent* ou de *Krems*; il est ordinairement impur et peut renfermer des substances solubles ou insolubles dans l'acide nitrique. La présence des premières est rendue manifeste quand le carbonate plombique, dissous dans un acide nitrique affaibli, n'en disparaît pas complétement, mais laisse un résidu insoluble, formé soit de sulfate plombique ou barytique, soit de silicates terreux. Débarrassant la solution nitrique du plomb qu'elle renferme, par un courant de sulfide hydrique en excès, on obtient une liqueur qui, évaporée à siccité, ne laisse aucun résidu apparent, à moins qu'elle ne tienne en dissolution des substances étrangères au carbonate plombique.

§ 251. **Applications.** C'est particulièrement dans la préparation des couleurs à l'huile que l'on fait usage du carbonate plombique. Cependant on l'emploie quelquefois en fabrique à la formation directe, moyennant le concours d'un acide, de certains sels de plomb solubles.

### *Nitrate plombique.*

Formule. . . . . . . . $\dddot{N}\ \dot{P}b$
Équivalent. . . . . . . 2071,63

§ 252. Avant 1819 ce sel ne se préparait que dans les fabriques de toiles peintes ; mais depuis cette époque, la consommation en est devenue si considérable qu'il est aujourd'hui fourni par toutes les fabriques de produits chimiques. On peut employer pour le préparer deux procédés différents : l'un consiste à traiter le plomb par l'acide nitrique : celui-ci, en se décomposant en partie, oxide d'abord le plomb et l'oxide plombique qui en résulte, se combine avec l'acide nitrique non décomposé pour former un nitrate soluble dans l'eau. En opérant de cette manière il faut avoir la précaution d'attaquer le plomb par l'acide nitrique à 20 ou 22° ÆB. et d'employer ce dernier en excès, attendu que, si l'on agissait autrement et que le plomb dominât, il se produirait du nitrite plombique qui colorerait en jaune le nitrate. D'après l'autre procédé, on dissout de la litharge, du massicot ou du carbonate plombique à l'aide d'un acide nitrique étendu et bouillant. L'acide une fois saturé, on filtre la liqueur, qui, en se refroidissant, donne des cristaux dont la forme est celle d'un octaèdre régulier. Les premières eaux-mères évaporées fournissent encore de beaux cristaux, mais les secondes ne déposent plus que des cristaux toujours souillés d'une certaine quantité de nitrate cuivrique, produit de l'oxide cuivrique qui existait dans la litharge ou le massicot employé.

§ 253. **Applications.** Le nitrate plombique entre dans la préparation de toutes les couleurs qui doivent renfermer simultanément en dissolution un sel plombique et de l'acide tartrique. (Voyez *Enlevage jaune de chrome.*) Par raison d'économie, on le substitue autant que possible à l'acétate pour opérer la formation des sels plombiques insolubles, tels que le chromate, le sulfate, le tartrate, etc. On l'emploie souvent aussi à la préparation des nitrates par voie de double décomposition : c'est

ainsi que des fabricants obtiennent le nitrate ferreux en mettant en présence le nitrate plombique et le sulfate ferreux.

*Acétate plombique.*

Formule. . . . . . . $\overline{A}\ \dot{P}b + 3\ (H^2\ O)$
Équivalent. . . . . . 2375,12

§ 254. Connu sous les noms de *sel et de sucre de saturne*, l'acétate plombique se vend en quantité considérable dans le commerce.

Les Hollandais paraissent être les premiers, parmi les Européens, qui aient préparé ce sel : ils employaient à cet effet du vinaigre de bière. Cette industrie s'établit ensuite dans le midi de la France, où il existe encore à présent des fabriques d'acétate plombique dans lesquelles on fait usage de vinaigre de vin distillé. Depuis les travaux de Lebon sur la distillation du bois, on a aussi préparé l'acétate plombique en saturant de litharge, après l'avoir préalablement purifié, l'acide acétique qui provient de la distillation du bois. Plusieurs établissements importants, et notamment ceux des environs de Dijon et de Paris, ont été montés d'après ce principe.

A la porte de Strasbourg il existe une fabrique d'acétate dans laquelle on se sert de vinaigre, provenant de l'oxidation des eaux-de-vie de bière, de mélasse et de pommes de terre. A l'aide d'un appareil des plus ingénieux on sature de litharge l'acide acétique pour en obtenir immédiatement l'acétate plombique.

Ce sel est ordinairement livré dans le commerce sous forme d'amas d'aiguilles entrelacées dérivant d'un prisme allongé à 4 pans et terminé par des sommets dièdres. Ces cristaux s'effleurissent toujours un peu au contact de l'air ; mais ce phénomène ne doit pas être confondu avec celui qu'on observe dans certains sels sodiques, tels que le sulfate et le phosphate, par exemple, dont l'efflorescence a une cause moins complexe. Du reste, comme tous les acétates, l'acétate plombique abandonne toujours une certaine quantité de son acide à l'air, et tout en

devenant alors basique, il attire à lui l'acide carbonique. Entre 57 et 66 degrés il fond dans son eau de cristallisation : il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les substances dont la présence peut altérer la pureté ou la constitution de l'acétate plombique sont les oxides ferrique et cuivrique qui se rencontrent quelquefois soit dans le plomb, soit dans la litharge, soit dans le massicot qui a concouru à sa formation. S'il a été formé sous l'influence d'un excès d'oxide, il devient basique et constitue alors un acétate bi-plombique cristallisé en grands feuillets.

Comme l'acétate plombique est particulièrement employé à la préparation des mordants d'alumine, qui doivent être exempts de cuivre et surtout de fer, il est important de s'assurer qu'il ne renferme pas de ces métaux. Quelquefois ces derniers s'y trouvent en proportions telles que la teinte seule des cristaux suffit pour les déceler. Quand, au lieu d'être d'un blanc de lait, ces cristaux sont d'une teinte chamois ou azur, on peut en inférer que l'acétate plombique est souillé de fer dans le premier cas, et de cuivre dans le second ; mais pour s'en assurer plus positivement, on prend 10 grammes d'acétate plombique qu'on fait dissoudre dans une petite quantité d'eau, et à cette solution on ajoute 4 grammes de sulfate ammonique pur, afin d'en précipiter le plomb à l'état de sulfate. Le tout étant abandonné à lui-même pendant quelques heures, voici ce que l'on observe. Si l'acétate renferme du fer, la liqueur ne tarde pas à se décomposer, et il y a formation d'un précipité rouille qui altère la blancheur du sulfate plombique ; s'il est imprégné de cuivre, la liqueur reste transparente et le précipité incolore, mais si l'on y ajoute de l'hydrate ammonique ou du prussiate jaune, la liqueur, dans le premier cas, se colore en bleu céleste, et dans le second en cramoisi.

Il y a un autre moyen de déceler le cuivre et le fer qui se trouvent dans ce sel. On dissout à chaud 10 grammes d'acétate plombique dans la plus petite quantité d'eau possible ; on verse dans cette solution 3 grammes d'acide sulfurique concentré,

préalablement étendu de 3 à 4 grammes d'eau. L'acide sulfurique s'empare de l'oxide plombique, déplace l'acide acétique, et sous l'influence de ce dernier, surtout quand il est à un certain état de concentration, le sulfate plombique prenant de la cohésion, devient complétement insoluble dans l'eau. Lorsqu'on juge que la décomposition de l'acétate est opérée, on étend d'eau la liqueur, on la filtre a travers le papier, puis on l'évapore à siccité ainsi que les eaux qui ont servi au lavage du précipité, pour en expulser l'acide acétique. Le résidu est repris par l'eau, aiguisée au besoin par quelques gouttes d'acide nitrique, et l'on dirige dans cette nouvelle solution un courant de sulfide hydrique qui précipite le cuivre à l'état de sulfure cuivrique.

Si la liqueur dont on a séparé ce dernier contient du fer, la présence en est décelée soit par le sulfure ammonique qui détermine un précipité noir, soit par le cyanure ferrico-potassique qui en détermine un bleu.

Pour reconnaître si l'acétate renferme de l'oxide plombique en excès et s'il est bi-basique, il suffit d'en dissoudre une certaine quantité dans l'eau et de diriger au milieu de la solution ainsi obtenue un courant de gaz acide carbonique bien lavé ; celui-ci y déterminera un précipité d'autant plus abondant qu'elle contiendra un plus grand excès d'oxide plombique, attendu que l'acétate neutre n'est point troublé par l'acide carbonique.

Lorsqu'il y a excès d'oxide plombique dans l'acétate, il convient de doser cet oxide et de tenir compte du résultat de cette opération dans l'emploi que l'on fait de l'acétate pour préparer les mordants ; car, sans cette précaution, ces mordants, toutes circonstances égales d'ailleurs, se décomposent plus promptement que ceux qui sont formés d'acétate neutre, et de là des accidents graves dont nous nous occuperons en traitant de l'impression des mordants. Pour ce dosage, on prend 1 gramme d'acétate, que l'on calcine au rouge dans une petite capsule de porcelaine ; sur le résidu, on verse un peu de nitrate ammo-

nique pour oxider parfaitement le plomb, on calcine de nouveau et l'on pèse ensuite : 10 grammes d'acétate doivent fournir un résidu de 5,871.

§ 255. **Applications.** Ce sel est beaucoup moins employé de nos jours qu'il ne l'était autrefois. Pendant longtemps, en effet, on l'a exclusivement fait entrer dans la fabrication des mordants d'alumine; mais depuis quelques années, il a tellement augmenté de prix que la consommation en a été considérablement réduite. Il est remplacé, dans beaucoup de circonstances, par le pyrolignite plombique, et quelquefois même par l'acétate sodique ou calcique. Du reste, l'introduction et l'application, dans les fabriques, de l'aluminate potassique, mordant où l'alumine joue le rôle d'acide, et qui dispense de toute espèce d'acétate, n'a pas peu contribué à en diminuer l'emploi.

Autrefois on préparait les mordants à base de fer en décomposant le sulfate ferreux du commerce par l'acétate plombique; mais ce procédé est rejeté de nos jours par tous les fabricants éclairés.

On se sert de l'acétate plombique pour obtenir, par double décomposition, au moyen d'un sulfate, un acétate soluble quelconque; quelquefois même on substitue un chlorure au sulfate, vu que le chlorure plombique n'est pas très soluble : c'est ainsi que dans les fabriques on prépare l'acétate stanneux par le chlorure stanneux et l'acétate plombique.

On le fait aussi entrer dans beaucoup de couleurs renfermant de l'acide sulfurique libre, afin de saturer ce dernier, et d'empêcher qu'il n'altère les tissus. Enfin beaucoup de fabricants font usage de ce sel pour monter la cuve au plombate. (Voyez *Vert au plombate*.)

*Pyrolignite plombique.*

Formule. . . . . . . . . . . $\overline{Py}\,Pb + Aq$

Équivalent. . . . . . . . . . 2375,12

§ 256. Le pyrolignite plombique n'est que de l'acétate plombique, dans la préparation duquel l'acide acétique a été remplacé

par l'acide pyroligneux, c'est-à-dire un acide acétique chargé d'une certaine quantité de goudron et d'huile empyreumatique; mais ce sel ne cristallisant que difficilement, on concentre assez la dissolution pour pouvoir la couler et l'obtenir en plaques de quelques centimètres d'épaisseur, dont la cassure est fibreuse et rayonnée, et la couleur d'un blanc sale tirant sur le jaune.

§ 257. **Applications.** Déjà, en 1800, John Witthe avait pris une patente en Angleterre pour l'application de ce sel à la préparation des mordants rouges en remplacement de l'acétate, mais ce n'est qu'en 1827 qu'il fut employé en France au même usage. A cette époque, M. Kestner, fabricant de produits chimiques à Thann, appela sur ce produit l'attention des fabricants d'Alsace, et leur prouva que les couleurs obtenues par le pyrolignite plombique ne le cédaient en rien à celles qu'ils préparaient au moyen de l'acétate plombique, et revenaient beaucoup moins cher.

Il y a des fabriques où l'acétate a été complétement remplacé par le pyrolignite plombique.

### *Acétate tri-plombique.*

Formule. . . . . . . . . . . . $\overline{A}\,\dot{P}b^3 + Aq$

Équivalent. . . . . . . . . . . 4826,68

§ 258. Ce composé est toujours préparé sous forme liquide. On l'obtient en maintenant en ébullition 2 équivalents d'oxide plombique finement pulvérisé (litharge ou massicot) dans une dissolution aqueuse qui doit renfermer 1 équivalent d'acétate plombique, jusqu'à ce que l'oxide employé ait complétement disparu. On se procure ainsi une dissolution dense, que l'on conserve à l'abri du contact de l'air, pour éviter que l'acide carbonique n'en précipite l'oxide à l'état de carbonate insoluble.

§ 259. **Applications.** Ce sel ne s'emploie comme mordant que dans des circonstances fort rares; car, formant des combinaisons insolubles avec la gomme, la fécule, la farine, etc., il

ne peut être épaissi qu'à l'aide du sucre. Nous le verrons figurer dans quelques réserves.

*Sulfate plombique.*

Formule. . . . . . . . . . . . $\dddot{S}$ Pb
Équivalent. . . . . . . . . . . 1895,65

§ 260. Le sulfate plombique des fabriques d'indienne dérive toujours de la préparation des acétates par voie de double décomposition. Obtenu de la sorte, il est constamment souillé d'une certaine quantité de sulfate tri-aluminique, qui s'est déposé pendant qu'on opérait la décantation du mordant rouge, et dont on doit tenir compte dans les applications qu'on peut faire de ce sel.

§ 261. **Applications.** Pendant longtemps ce sulfate est resté sans emploi ; mais, dans ces dernières années, on en a opéré la décomposition au moyen de la fonte de fer, et l'on est parvenu à produire du sulfate ferreux et du plomb métallique.

Il résulte de nos expériences qu'on peut avec avantage le réduire en le délayant dans une eau légèrement acidulée, et en exposant le tout, après l'avoir porté à une température de 40 à 60°, à l'action du zinc. — 403 grammes de zinc déplacent 1,294 de plomb ; en consommant donc 1 kilogramme de zinc, on en obtiendra 3 kilogrammes de plomb, et en outre toute la quantité du sulfate zincique correspondante au zinc employé.

Le sulfate plombique est introduit dans quelques couleurs pour les empêcher de couler, et des fabricants l'ont substitué à l'acétate pour monter les cuves au plombate ; enfin on le forme directement sur le tissu pour y produire des moirés qui imitent les broderies des mousselines.

# CHAPITRE XXVI.

## MERCURE, ARGENT ET OR.

| | | |
|---|---|---|
| (Mercure) . . . . . . . | Formule. . . | Hg |
| | Équivalent. . | 1265,82 |
| (Chlorure mercurique) | Formule. . . | $Cl^2 Hg$ |
| | Équivalent. . | 1708,47 |
| (Argent) . . . . . . | Formule. . . | Ag |
| | Équivalent. . | 1351,61 |
| (Or). . . . . . . . | Formule. . . | Au |
| | Équivalent. . | 1243,01 |

§ 262. *Mercure.* Les propriétés physiques de ce métal sont si bien connues que nous nous croyons dispensé d'en parler ici : nous nous bornerons à dire un mot des moyens d'en reconnaître la pureté. Celui du commerce peut renfermer des métaux étrangers, tels que du plomb, du bismuth, du cuivre et de l'étain, mais dans une proportion ordinairement très faible, parce qu'autrement le mercure cesserait d'être liquide, propriété qui, à elle seule, permet de le distinguer des autres métaux.

Le mercure, soumis à la distillation, ne laisse, quand il est pur, aucun résidu, se dissout complétement si on le traite par l'acide nitrique, et sa dissolution dans ce dernier acide, traitée par le sulfide hydrique, doit fournir un précipité de sulfure mercurique, insoluble dans l'acide nitrique concentré. S'il contenait de l'étain ou de l'antimoine, on obtiendrait par l'acide nitrique un résidu insoluble ; s'il renfermait du cuivre, du plomb et de l'argent, le précipité obtenu par le sulfide hydrique se dissoudrait partiellement dans l'acide nitrique, et l'on pourrait reconnaître la présence de ces métaux en suivant la marche indiquée pag. 765 de notre Introduction à l'étude de la chimie.

§ 263. **Applications.** Jusqu'à présent on s'est borné, dans les fabriques, à faire servir le mercure à la préparation de quel-

ques composés salins. Ainsi, en traitant ce métal par des proportions variables d'acide nitrique, on obtient du nitrate mercureux ou mercurique, le premier quand le mercure est en excès, le second quand c'est l'acide qui domine. En traitant le mercure par l'acide sulfurique, on forme le sulfate mercurique, sel auquel on fait subir par voie sèche, en présence du chlorure sodique, une double décomposition qui a pour résultat la formation du chlorure mercurique (sublimé corrosif). Ce dernier se vend dans le commerce; il est toujours facile d'en reconnaître la pureté au double caractère qu'il présente de se dissoudre complétement dans l'eau chaude et de se sublimer sans laisser aucun résidu, lorsqu'on le chauffe, à la lampe à l'alcool, dans un petit tube dont l'une des extrémités est préalablement scellée.

Le nitrate et le chlorure mercuriques agissent comme corps oxidants dans la préparation des réserves fortes, employées dans les bleus cuvés. (Voyez *Gros bleu*, *Bleu lapis*.) On a tenté, comme nous le dirons en parlant des couleurs d'application, d'utiliser l'iodure mercurique en raison de sa couleur rouge éclatante, et le sulfure mercurique (vermillon); mais nous verrons plus tard quels ont été les obstacles qui se sont opposés à l'application de ces deux matières colorantes.

§ 264. *Argent.* L'argent se vend dans le commerce sous des formes différentes : quand il est à peu près pur, il porte le nom d'argent fin, qu'on trouve tantôt en lingots, tantôt en grenailles, tantôt en feuilles plus ou moins minces; uni à diverses proportions de cuivre, il constitue les différents alliages d'argent du commerce. Indépendamment de toutes les propriétés physiques qui le distinguent, l'argent doit, quand il est pur, se dissoudre complétement dans l'acide nitrique pur, et sa dissolution étendue d'eau, traitée par un excès de chloride hydrique et évaporée à siccité, ne laisser aucun résidu.

§ 265. **Applications.** Anciennement on employait assez fréquemment l'argent en feuilles pour faire sur les tissus des impressions métalliques. Aujourd'hui ce genre est à peu près aban-

donné. Il existe encore d'anciennes recettes pour noir d'application solide, dans lesquelles figure le nitrate argentique, qu'on prépare directement en dissolvant l'argent dans l'acide nitrique; mais d'un côté le prix élevé de l'argent, de l'autre le bas prix des toiles peintes, ne permet plus l'emploi de ce métal malgré tous les avantages que certains de ses composés pourraient offrir dans l'impression de ces toiles.

§ 266. *Or*. L'or, ainsi que l'argent, est fourni par le commerce pur ou allié; il est trop cher pour qu'on cherche à en appliquer les composés. A une certaine époque on faisait beaucoup d'impressions à reflets métalliques au moyen de l'or en feuilles; mais maintenant, dans ce genre de fabrication, on remplace ce métal précieux par un alliage qui l'imite assez bien, l'or d'Allemagne.

Nous ne dirons rien, dans ce chapitre, des autres métaux précieux, tels que le platine, le palladium, l'osmium, l'iridium et le rhodium, attendu que nous nous réservons de parler des travaux dont ils ont été l'objet, et des applications dont ils sont susceptibles, en traitant de l'impression des couleurs métalliques. A cette occasion nous passerons aussi en revue les applications que pourraient recevoir les métaux rares, le molybdène, le tungstène, le cobalt, le nickel, etc., si leur prix élevé permettait de les employer dans les arts.

---

# DEUXIÈME PARTIE.

## MATIÈRES PREMIÈRES ORGANIQUES.

Dans cette partie, comme dans la précédente, nous traiterons des matières premières qui nous sont livrées par le commerce et de la préparation de ceux de leurs dérivés qui sont spécialement employés dans les ateliers d'impression ; mais comme les travaux qui ont été faits sur les produits du règne organique se trouvent disséminés dans un grand nombre d'ouvrages, que plusieurs de ces ouvrages ne sont pas à la portée de beaucoup de lecteurs, et que d'ailleurs les expériences qu'ils relatent sont rarement interprétées au point de vue de la spécialité qui nous occupe, nous nous étendrons davantage sur les propriétés des matières organiques, et en parlant de leurs applications, nous nous efforcerons de faire ressortir autant que possible les principes sur lesquels elles sont basées.

Nous diviserons les produits du règne organique en six classes, qui constitueront autant de chapitres : 1° les acides, 2° les corps neutres, 3° les graisses, 4° les huiles essentielles, l'alcool et les éthers, 5° les résines, 6° les matières colorantes. C'est uniquement dans le but de grouper les applications qu'on en peut faire que nous avons adopté ces divisions, ne nous dissimulant pas qu'au point de vue philosophique, elles laissent beaucoup à désirer.

# CHAPITRE PREMIER.

## ACIDES ORGANIQUES.

ACIDES ACÉTIQUE, TARTRIQUE, CITRIQUE, OXALIQUE, TANNIQUE, GALLIQUE, ET MATIÈRES PREMIÈRES DESQUELLES ON RETIRE CES DEUX DERNIERS.

Parmi les acides organiques dont le nombre est aujourd'hui très très considérable, quelques uns seulement sont employés dans les fabriques d'impressions et méritent seuls par conséquent de fixer notre attention : ce sont les acides acétique, tartrique, citrique, oxalique et gallique. Nous n'y ajoutons pas les acides gras, parce qu'il nous a paru préférable de n'en parler qu'en nous occupant des graisses, attendu qu'ils se comportent à la manière de ces dernières dans la fabrication de l'indienne.

### *Acide acétique.*

| | anhydre. | hydraté. | du commerce |
|---|---|---|---|
| Formule. . . . | $C^4 H^6 O^3 = \overline{A}$ | $\overline{A} + \dot{H}$ | $\overline{A} + 3\dot{H}$ |
| Équivalent. . . | 643,19 | 755,67 | 980,63 |

§ 267. Étendu d'eau, il constitue les différents vinaigres du commerce, dont les noms spécifiques rappellent soit la localité où ils ont été préparés, soit la liqueur alcoolique ou spiritueuse qui leur a donné naissance. C'est ainsi qu'on trouve des vinaigres de Bourgogne, d'Orléans, etc., et des vinaigres de bière, de cidre, de bois, etc.

§ 268. **Formation.** Ces vinaigres ont deux origines distinctes : ils sont le produit ou de l'oxidation directe de l'alcool plus ou moins pur et étendu d'eau, ou de la distillation et de la décomposition du bois. Dans le premier cas, durant l'oxidation une partie de l'oxigène se combine avec 3 équivalents d'hydrogène pour former de l'eau, et l'autre partie se fixe sur les éléments restants pour former l'acide acétique, ce qui ressort d'une manière évidente de l'équation suivante : $C^4 H^{12} O^2 + O^4 = C^4 H^6 O^3, H^2 O + H^4 O^2$.

Dans le midi de la France, on oxide directement l'alcool que contiennent les vins, en mettant ceux-ci, après les avoir

élevés à une certaine température, en contact avec des mères de vinaigre. C'est de la même manière que l'on transforme en vinaigre les cidres et la bière. L'acide acétique obtenu par l'oxidation de ces différents spiritueux est toujours mélangé avec la matière colorante, et avec le principe volatil, fixe ou salin, qui existait dans les liqueurs vineuses soumises à la *fermentation acétique.*

Nous devons depuis quelques années à un industriel allemand, M. Schutzenbach, un autre procédé des plus ingénieux et fondé sur le même principe, pour la fabrication du vinaigre. On fait passer de l'alcool convenablement étendu et additionné d'un ferment sur des copeaux de hêtre ; ces copeaux remplissent des tonneaux placés dans une étuve chauffée à une température déterminée. Les vinaigres ainsi obtenus sont généralement plus purs que les autres, attendu qu'ils sont formés de produits distillés et que les substances salines qu'on y rencontre ne peuvent provenir que des eaux employées à couper les alcools ou les eaux-de-vie consacrés à cette fabrication.

Lorsque le vinaigre est le produit de la distillation et de la décomposition du bois en vases clos, il est accompagné d'une foule de produits volatils pyrogénés et goudronneux. Quelquefois on se contente de soumettre cet acide à la distillation pour en séparer la plus grande partie du goudron ; dans cet état d'impureté, on le connaît sous le nom d'*acide pyroligneux* ou *vinaigre de bois ;* d'autres fois on lui fait subir une purification complète : à cet effet on le combine d'abord avec la chaux, puis, par une double décomposition, opérée au moyen du sulfate sodique, on transforme le pyrolignite calcique insoluble en pyrolignite sodique qu'on fritte légèrement pour rendre le goudron insoluble. Le produit de cette calcination à basse température est lessivé par l'eau qui dissout l'acétate sodique et laisse le goudron pour résidu. A la suite d'une concentration convenable de la liqueur il y a formation de cristaux d'acétate sodique, que l'on décompose par l'acide sulfurique, pour obtenir l'acide acétique concentré.

§ 269. **Extraction et purification.** Il existe deux genres de procédés pour retirer l'acide acétique des vinaigres : ou bien on soumet le vinaigre à la congélation, afin d'en séparer la majeure partie de l'eau qui peut seule se congeler, ou bien, après l'avoir distillé, on le sature par une base, pour le débarrasser de toute substance étrangère. On évapore alors la liqueur pour en expulser l'eau, et on décompose l'acétate, produit de cette évaporation, par l'acide sulfurique. En opérant cette distillation des vinaigres en vue d'en former des acétates, un jeune chimiste, M. Maire, au lieu de condenser physiquement la vapeur de vinaigre par un courant d'eau froide, a eu l'heureuse idée de faire construire un appareil à l'aide duquel le mélange de la vapeur d'eau et de l'acide acétique, provenant de la distillation du vinaigre, passe au travers d'une couche d'oxide (oxide plombique, etc.), délayée avec un peu d'eau. L'acide acétique se fixe seul, et la vapeur d'eau continuant son trajet sort naturellement de l'appareil pour être utilisée au besoin.

§ 270. **Caractères distinctifs.** Projeté sur des charbons ardents, l'acide acétique se volatilise en développant une odeur aromatique très pénétrante et qui lui est propre. Formant des sels solubles avec la plupart des bases, il ne doit troubler ni les dissolutions des sels barytique et plombique, ni celle du nitrate argentique ; il ne produit de précipité dans une dissolution de ce dernier sel qu'autant qu'on sature par l'ammoniaque l'acide libre et que la liqueur est concentrée. L'acide acétique, même assez étendu d'eau, donne un précipité cristallin dans une solution de nitrate mercureux ; mais ce précipité se forme beaucoup mieux en présence d'un acétate.

L'acide acétique saturé par une base et en dissolution concentrée développe immédiatement, dès qu'il est en contact avec un sel ferrique (sulfate ou chlorure), une vive couleur rouge de sang qu'aucun autre acide ne produit, si ce n'est l'acide sulfureux, quand il se trouve, à un certain degré de chaleur, en contact avec un sel ferrique.

Quand l'acide acétique a été saturé de potasse et la liqueur

évaporée à siccité, si l'on mélange au résidu un peu d'acide arsénieux et qu'on calcine le tout à la lampe dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, il se dégage un composé arsenical doué d'une odeur alliacée insupportable qui décèle la présence de l'acide acétique.

§ 271. Les vinaigres de vin et quelques vinaigres obtenus par un mélange d'acide acétique et d'eau fournissent souvent un précipité assez abondant en présence des sels barytiques ; mais alors ce précipité, s'il est dû à l'acide tartrique du tartre des vins, disparaît entièrement dans l'acide nitrique ; si au contraire il est insoluble dans ce dernier acide, c'est une preuve qu'il existe dans le vinaigre des sulfates ou de l'acide sulfurique libre. Or, comme les sulfates proviennent le plus ordinairement de l'eau dont on a étendu l'acide acétique et qu'ils n'ont rien de nuisible, tandis qu'il n'en est pas de même de l'acide sulfurique, qui est toujours le résultat d'une manœuvre coupable et frauduleuse, il importe de distinguer sous lequel de ces deux états l'acide sulfurique existe dans le vinaigre. A cet effet on prend 40 ou 50 grammes de vinaigre que l'on verse dans une capsule de porcelaine et qu'on évapore au bain-marie jusqu'à siccité. Quand l'opération touche à son terme, on ajoute au liquide quelques grammes de sucre ; le résidu sera peu coloré si le vinaigre ne contient que des sulfates ; il se colorera au contraire fortement et même se charbonnera s'il est mélangé d'acide sulfurique.

La fécule que l'on emploie aussi dans le même but ne décèle pas seulement dans le vinaigre l'acide sulfurique, mais encore d'autres acides puissants. La réaction qui s'opère alors est basée sur la propriété dont jouit le vinaigre d'être maintenu en ébullition avec la fécule sans faire perdre à celle-ci la propriété de se colorer en bleu par l'iode, tandis que l'acide sulfurique et les autres acides se comportent tout autrement. 100 centimètres cubes de vinaigre exempts d'acides étrangers, mais d'une origine quelconque, étant introduits dans une fiole avec 1 gramme de fécule, puis chauffés et maintenus à l'ébullition

pendant une heure donnent une dissolution qui a l'aspect lactescent de l'empois et jouit de la propriété de se colorer en bleu par l'iode; si à un pareil mélange on ajoute un demi-centième d'acide, la liqueur, après l'ébullition, deviendra transparente et aura perdu la propriété de se colorer par l'iode.

Vu la facilité de constater la présence de l'acide sulfurique et du chloride hydrique dans le vinaigre, ceux qui le frelatent remplacent ces acides par l'acide nitrique, qu'on y décèle plus difficilement, attendu qu'il forme des sels généralement plus solubles Pour reconnaître si un vinaigre est ainsi frelaté, on en prend 15 à 20 grammes qu'on sature d'ammoniaque liquide en léger excès, et l'on évapore la liqueur à siccité au bain-marie d'eau salée pour en faire disparaître entièrement l'acétate ammoniaque. Le résidu, qui renferme le nitrate ammonique, est mis alors en contact, soit avec un peu de limaille de cuivre arrosée d'eau et d'acide sulfurique, mélange qui, en présence de l'acide nitrique, détermine un dégagement de vapeurs rutilantes dues à l'oxide nitrique produit de la décomposition de l'acide nitrique par le cuivre, soit avec quelques gouttes de chloride hydrique en présence ou d'une lame d'or, que dissout toujours un mélange de nitrate et de chloride hydrique, ou d'un peu de sulfate d'indigo, qui se trouve promptement décoloré par ce même mélange; soit enfin, et c'est ce procédé qu'il faut préférer, parce qu'il est le plus fidèle, avec un mélange de sulfate ferreux et d'acide sulfurique. (Voyez ce qui est dit à ce sujet p. 11.)

L'acide acétique du commerce, s'il a été distillé dans des vases de cuivre, ce qui arrive ordinairement, tient en dissolution des traces de ce métal qui lui donne une teinte bleuâtre quelquefois très prononcée. Un courant de gaz sulfide hydrique dirigé dans un acide de cette nature ne tarde pas à le colorer en brun foncé et à donner naissance à un précipité floconneux de sulfure cuivrique.

Quand, par les moyens d'essai que nous venons de passer en revue, on s'est assuré que l'acide acétique ou le vinaigre ne ren-

ferme aucune substance étrangère, on en détermine la force, c'est-à-dire la quantité d'acide réel, sous un poids ou un volume déterminé. Pour cette évaluation, on ne peut plus, comme pour la plupart des autres acides, recourir à la pesanteur spécifique, car les combinaisons de l'acide acétique avec l'eau offrent des particularités qui s'opposent à ce qu'on emploie, dans certaines limites du moins, ce genre d'épreuves. Nous voyons que, en effet, l'acide acétique le plus concentré, qui renferme un équivalent d'eau, a une densité de 1,063, tandis que ce même acide, combiné avec une quantité d'eau triple de celle qu'il renfermait déjà, c'est-à-dire formant une combinaison de $\overline{A}$ plus $3\dot{H}$, a une densité beaucoup plus grande, puisqu'elle est de 1,079. On est donc forcé de reconnaître qu'on ne peut estimer la richesse de l'acide acétique qu'en évaluant son pouvoir de saturation, lequel s'établit par les procédés de dosage que nous avons décrits en parlant de l'essai des potasses et des soudes. (Voyez *Alcalimétrie*, etc.).

100 parties d'acide acétique à 1 éq. d'eau exigent pour leur saturation :

114,64 carbonate potassique.
et 88,34 carbonate sodique.

L'acide acétique qui se vend dans le commerce pèse ordinairement 9 à 9°,5 AB.

§ 272. *Propriétés chimiques de l'acide acétique et de ses combinaisons.* Concentré, l'acide acétique est sans action, même à chaud, sur l'amidon et les différentes fécules ; mais il dissout très bien le camphre, les résines, les gommes-résines, ainsi que les corps qui approchent de ce groupe par leur composition élémentaire, tels que les matières colorantes, celle du cachou, celle de la garance, celle de la gaude, etc. C'est un bon dissolvant du gluten ; il attaque la fibrine, le blanc d'œuf, etc. ; son pouvoir dissolvant est intermédiaire entre celui de l'alcool et de l'éther. Etendu d'eau, il n'exerce plus qu'une action infiniment moindre.

L'acide acétique se combine avec la plupart des bases pour donner naissance à des composés salins qui, par leurs propriétés, constituent, avec les hydrates et les carbonates, une classe à part de la grande famille des sels. (Voyez p. 386 de notre *Int.* à l'Et.)

Ces sels s'obtiennent soit par la combinaison directe de l'acide acétique ou des vinaigres avec les oxides, soit par la double décomposition d'un sulfate soluble en présence de l'acétate plombique, barytique ou calcique.

Soumis à l'action de la chaleur, tous les acétates sont décomposés ; mais selon que leur base est forte ou faible, qu'elle est ou n'est pas réductible, leur décomposition a lieu à une température différente, et les produits n'en sont plus les mêmes.

Les acétates alcalins, tels que les acétates potassique, sodique, barytique, calcique et strontique, se transforment en *acétone* et en acide carbonique ; ce dernier reste en combinaison avec les bases, ou devient libre, si le carbonate est destructible à la température où l'acétate lui-même est décomposé.

Les acétates formés par des bases très faibles, comme les acétates ferrique et aluminique, se décomposant à une température inférieure à celle où l'acide acétique subit lui-même une décomposition, abandonnent leur acide et passent successivement à l'état d'acétates basiques, et enfin d'oxides : la décomposition s'opère, alors même que le sel est en dissolution et que cette dissolution est abandonnée à elle-même à la température ordinaire ; seulement, dans cette circonstance, elle est toujours imparfaite. Elle ne serait pas plus complète si l'on chauffait à 100 et 110° dans l'air sec un acétate basique de cette nature ; mais elle s'opérerait dans son entier et avec une grande rapidité, à une température de 30 à 40° dans l'air chargé d'humidité. (Voyez *Impression des mordants.*)

L'acétate aluminique, quand il est chauffé, présente une particularité que signale M. Gay-Lussac, et à laquelle nous devons nous arrêter. Lorsque ce sel est pur, qu'il a été obtenu par la dissolution directe de l'oxide aluminique pur dans l'acide

acétique également pur, sa solution peut être portée et maintenue à l'ébullition sans se troubler; mais si l'on y ajoute du sulfate potassique, la liqueur acquiert la propriété singulière de se troubler par la chaleur et de redevenir transparente par l'abaissement de la température, pourvu qu'on ait soin de l'agiter pendant le refroidissement. Ce n'est point toutefois de l'oxide aluminique qui se dépose, mais du sulfate aluminique basique; il faut donc admettre ou que la chaleur a pour effet de déterminer la formation de ce sel basique, qui se décompose par le refroidissement, ou que sous la même influence il devient insoluble dans l'acétate potassique.

Les acétates des bases intermédiaires se décomposent en donnant lieu à un dégagement d'acide acétique et d'acétone en plus ou moins grande proportion. Quand l'oxide est réductible, il est réduit aux dépens d'une portion d'acétone qui se trouve brûlée, et le métal reste pour résidu.

Le rôle chimique des acétates les rapprochant des bases, ils ne peuvent être mis en contact avec les composés salins sans déterminer des réactions qui sont à peu près semblables à celles qu'on réalise dans les mêmes circonstances, soit avec les hydrates, soit avec les carbonates.

§ 273. En ajoutant à un sel ferrique, ainsi qu'à beaucoup d'autres sels de cette classe en dissolution, de l'acétate tri-plombique, on obtient un précipité qui se redissout quand on introduit dans la solution un excès d'acétate. L'acétate potassique, versé dans une dissolution de chlorures tannique, y détermine sur-le-champ un précipité d'oxide stannique; ce même acétate, ajouté à un sel titanique, ne produit pas de précipité à froid; mais si l'on élève la température, l'oxide titanique se précipite immédiatement.

§ 274. **Applications.** L'acide acétique et les vinaigres sont employés en très grande quantité dans les fabriques de toiles peintes; leur action consiste, soit à favoriser la dissolution de certains principes résineux ou astringents, soit à s'opposer au

pouvoir décomposant que certains corps exercent sur la fécule et l'amidon employés comme épaississants (Voyez *Épaississage des couleurs*), soit enfin à former les acétates ou les pyrolignites de fer. (Voyez p. 178.)

Les acétates jouent un très grand rôle dans la fabrication des indiennes. Comme ils sont facilement décomposés par la chaleur, on se sert de ceux dont les bases ont la propriété d'attirer à elles les couleurs pour fixer ces bases comme mordants sur les tissus. C'est ainsi que s'emploient des quantités considérables d'acétates et de pyrolignites aluminique et ferroso-ferrique, pour les teintures en garance et autres matières colorantes. D'autres acétates ou pyrolignites, tels que ceux de plomb et de baryte, servent à préparer par double décomposition des acétates impurs qu'on utilise comme mordants. Nous verrons des acétates, tels que les acétates potassique, sodique ammonique et plombique, servir comme de véritables bases à la saturation des acides, et d'autres, tels que l'acétate cuivrique, être employés comme corps oxidants.

### *Acide tartrique.*

| | En combinaison. | Cristallisé. |
|---|---|---|
| Formule. . . | $C^4 H^4 O^5 = \overline{T}$ | $\overline{T} + H^2 O$ |
| Équivalent. . | 830,70 | 943,19 |

§ 275. L'acide tartrique est un produit du commerce. Jusqu'à présent on l'a toujours retiré du tartre des vins, parce que ce produit organique seul en renferme une assez grande quantité pour que l'extraction en soit avantageuse. Il est vendu en amas de cristaux dont les parties isolées se présentent tantôt sous forme de prismes obliques à base rhombe, terminés par des sommets dièdres, avec arêtes longitudinales tronquées, tantôt en prismes hexagonaux terminés par trois faces de troncature. La densité de cet acide est de 1,75 ; ses cristaux sont transparents et inaltérables à l'air, sans odeur ; la saveur en est fortement acide, mais agréable ; 1 partie d'acide exige pour se dissoudre 1 et $\frac{1}{2}$ partie

d'eau froide et seulement $\frac{1}{2}$ partie d'eau bouillante. Projeté sur des charbons ardents, il développe une odeur de caramel (sucre brûlé), et incinéré sur une lame de platine, ne laisse point de résidu. Versé dans une solution de chlorure barytique, il n'y produit point de précipité; celui qui se formerait proviendrait de l'acide sulfurique qui accompagnerait l'acide tartrique. Il ne précipite pas non plus les dissolutions de chlorure et de sulfate calcique, ni celles des nitrates argentique et plombique; toutefois, en saturant l'acide tartrique mêlé à ces dissolutions par des quantités convenables d'ammoniaque, on doit obtenir des précipités de tartrates calcique, plombique et argentique, ce dernier soluble dans l'ammoniaque. L'acide tartrique précipite tout l'oxide d'une dissolution d'acétate plombique et produit un précipité blanc dans une dissolution de nitrate mercureux. En contact avec des dissolutions saturées et froides de chlorures, de nitrate et de bi-carbonate potassique, ce même acide détermine toujours la formation d'un précipité de bi-tartrate potassique, et en présence d'un excès d'eau de chaux, il donne naissance à un précipité soluble dans l'acide tartrique en excès, ainsi que dans le chlorure ammonique, mais incomplétement soluble dans l'ammoniaque. Mélangé à une solution étendue d'acide chromique, il s'oxide et produit l'acide formique. Dissous dans l'eau et maintenu pendant quelques heures en ébullition avec un excès de suroxide plombique, il se transforme complétement en formiate plombique soluble et en carbonate insoluble de la même base. Le suroxide manganique lui fait éprouver le même genre d'altération.

L'acide tartrique, à froid comme à chaud, n'altère pas les dissolutions des sels auriques, et n'est point non plus altéré lui-même par elles; cependant, si le mélange était rendu alcalin par un excès d'oxide potassique ou sodique, il y aurait altération réciproque de l'oxide aurique et de l'acide tartrique, et formation d'un dépôt d'or métallique très divisé.

L'acide sulfurique, versé sur l'acide tartrique, dissout ce dernier sans le charbonner; et si l'on a eu soin d'opérer le mélange à une basse température, il se produit un acide complexe de l'ordre de ceux qu'on obtient en faisant réagir le premier de ces acides sur un grand nombre de substances organiques. La chaleur détermine sur ce mélange des phénomènes d'altération qui donnent lieu à un dégagement d'acide sulfureux en même temps que la liqueur se charbonne.

De toutes les propriétés de l'acide tartrique, il en est une qui intéresse surtout le fabricant : c'est celle dont il jouit de se combiner d'une manière toute spéciale avec certaines bases. Il y a des acides, tels que les acides nitrique et sulfurique, par exemple, qui, en combinaison avec les oxides, engendrent des sels dans lesquels il est facile au chimiste de mettre la présence des bases en évidence, à l'aide de quelques propriétés qu'elles ont conservées. Quelques exemples feront mieux saisir ces considérations. Dans une dissolution de sulfate ou de nitrate ferrique, on peut toujours démontrer la présence de l'oxide ferrique en déplaçant celui-ci par une base plus puissante, telle que l'oxide potassique, sodique ou ammonique, qui y produit un précipité doué de toutes les propriétés physiques et chimiques de l'oxide ferrique hydraté. De même dans le sulfate ou le nitrate aluminique on peut précipiter l'oxide aluminique par l'oxide ammonique et les carbonates alcalins. Quand ces mêmes bases sont mises en combinaison avec l'acide tartrique, elles perdent une grande partie de leurs propriétés, ou plutôt celles-ci sont masquées (voy. p. 471 de notre *Int.* à l'Ét.): aussi voyons-nous qu'un sel ferrique, additionné d'acide tartrique ou d'un tartrate, cesse d'être précipité par les hydrates potassique, sodique, ammonique, barytique, etc. Un sel aluminique mélangé d'acide tartrique n'est plus précipitable ni par l'ammoniaque, ni par les carbonates sodique et ammonique. Ce genre de phénomène, déjà constaté en 1768 par Lassonne, a été approfondi dans ces dernières années; mais tous les chi-

mistes ne sont pas d'accord sur la manière d'envisager ces combinaisons tartriques. Tout en s'accordant sur la propension de l'acide tartrique à former des sels à plusieurs bases, notamment les tartrates potassico-sodique, chromico-potassique, antimonico-potassique, ils diffèrent d'opinion sur l'état de l'oxide dans ces combinaisons salines. Les uns ne voient dans l'acide tartrique qu'un véritable hydracide, capable de réduire, par 1 ou 2 équivalents de son hydrogène, l'oxide avec lequel on le combine, et de s'approprier le métal en remplacement de l'hydrogène qu'il a perdu. D'autres le considèrent comme un oxacide ordinaire qui perd une partie de son eau en se combinant avec les bases. Quelle que soit celle de ces deux opinions qu'on adopte, on ne peut s'expliquer encore pourquoi, dans certaines combinaisons tartriques, des oxides conservent une partie de leurs propriétés, et pourquoi dans d'autres, dans celles surtout qui ont été soumises à l'influence d'une base alcaline, les propriétés de ces oxides sont presque entièrement masquées.

§ 276. **Applications.** L'acide tartrique est employé seul ou mélangé avec d'autres acides pour enlever quelques composés oxidés adhérents aux tissus et qui sont tantôt des oxides, se combinant purement et simplement avec l'acide tartrique (oxides ferrique et aluminique), tantôt des suroxides (suroxides plombique et manganique). Dans ce dernier cas, il y a altération mutuelle de l'acide et du composé oxidé.

L'acide tartrique, associé à une certaine quantité de nitrate plombique, sert à former, avec le concours de la cuve au chlorure de chaux, l'enlevage jaune sur fond rouge turc et sur d'autres fonds de couleur. En combinaison avec les oxides chromique et potassique à l'état de tartrate chromico-potassique, il constitue une réserve neutre qui rend de grands services dans la fabrication.

Toutes les fois que le fabricant a intérêt à maintenir un oxide en dissolution, même sous une influence alcaline, il doit recourir à l'acide tartrique.

La tendance qu'a cet acide à former avec l'oxide potassique du bi-tartrate potassique peu soluble fait encore qu'on s'en sert en grande quantité pour décomposer les cyanures ferroso et ferrico-potassiques qui entrent dans la composition du bleu de France et du bleu de Prusse, qu'on applique tant sur coton que sur laine, soie et chaîne coton. (Voyez *Bleu de Prusse.*)

Enfin à l'état de bi-tartrate potassique, il est aussi employé dans certains bains de teinture, pour prévenir les dépôts d'oxides ou de matières terreuses.

§ 277. *Appendice à l'acide tartrique.* Dans la fabrication de l'acide tartrique en grand, M. Kestner a révélé l'existence d'un acide nouveau qui d'abord a porté le nom d'acide *Thannique,* puis celui d'acide para-tartrique, et qui maintenant porte celui d'acide racémique. La composition de cet acide ne diffère de celle de l'acide tartrique que par 1 équivalent d'eau qu'il renferme en plus : aussi sa formule est-elle $=$ à $C^4 H^4 O^5 + 2H^2O$. Si par l'ensemble de ses propriétés chimiques, c'est-à-dire par les combinaisons qu'il peut former et par les altérations qu'il est susceptible d'éprouver de la part de la chaleur et des agents oxidants, il peut être confondu avec l'acide tartrique, il en diffère 1° par sa solubilité (il faut, en effet, 6 parties d'eau à 15° pour dissoudre 1 partie d'acide racémique, tandis qu'il ne faut que 2 parties de ce véhicule pour dissoudre la même quantité d'acide tartrique) ; 2° parce qu'il forme avec l'eau de chaux employée en excès un précipité insoluble dans le chlorure ammonique ; 3° parce qu'il détermine un précipité dans une solution de sulfate calcique ; 4° parce que si on l'ajoute à une dissolution de chlorure calcique, en saturant le tout par l'oxide potassique, il y a formation d'un précipité abondant qu'un excès même de ce dernier oxide ne dissout jamais complétement.

Faisons remarquer ici que, par l'action qu'exerce l'acide racémique sur le sulfate calcique, cet acide se rapproche de l'acide oxalique ; mais on l'en distingue facilement soit au moyen de l'acide sulfurique, qui ne noircit pas l'acide oxalique à chaud

et qui en dégage un gaz formé de volumes égaux d'oxide et d'acide carbonique, soit parce qu'en calcinant l'acide oxalique, il n'y a pas, comme en opérant sur l'acide racémique, développement de cette odeur de caramel qui rappelle le sucre brûlé.

## *Acide citrique.*

| | Anhydre. | Cristallisé à 100°. | Cristallisé à la temp. ord. |
|---|---|---|---|
| Formule. . | $C^4H^4O^4 = \overline{Ci}$ | $\overline{Ci} + H^2O$ | $\overline{Ci} + H^2O + \frac{2}{3}Aq$ |
| Équivalent. | 731,08 | 843,58 | 881,07 |

§ 278. L'acide citrique est un produit du commerce que l'on vend sous deux états, à l'état solide et cristallin ou à l'état liquide. Dans le premier cas il est tel qu'on le retire du traitement que l'on fait subir au jus de citron pour en extraire l'acide citrique libre; dans le second il est plus ou moins sirupeux : ce n'est que du jus de citron clarifié et concentré de manière à pouvoir être conservé. Il doit marquer alors 24° à l'aréomètre de Baumé.

L'acide citrique, beaucoup plus cher que l'acide tartrique, se trouve souvent altéré par ce dernier. Comme il s'obtient par le concours de la chaux et de l'acide sulfurique, il est rare qu'il ne contienne pas de faibles proportions de ces agents. Il se rapproche de l'acide tartrique par plusieurs caractères : 1° parce que, comme lui, inciné sur une lame de platine, il brûle sans laisser de résidu; 2° parce que sa dissolution ne précipite pas non plus les dissolutions de sels barytique, calcique et argentique; 3° parce qu'il précipite les dissolutions d'acétate plombique et de nitrate mercureux; 4° enfin, parce que, sous l'influence des alcalis, il réduit les dissolutions d'or. Il en diffère, 1° parce que, versé dans une dissolution concentrée de chlorure, de nitrate ou de bi-carbonate potassique, il ne forme aucun précipité; 2° parce que sa dissolution étendue ne trouble point l'eau de chaux, et que cette même dissolution, versée dans le chlorure calcique, ne donne point de précipité à froid,

tandis que, portée à l'ébullition, elle en produit un abondant de citrate calcique ; 3° parce que, projeté sur des charbons ardents, il ne développe pas l'odeur du caramel propre à l'acide tartrique ; 4° enfin, parce que, combiné avec l'oxide plombique, sous forme de citrate, et mis en ébullition en présence de l'eau et du suroxide plombique, il n'éprouve aucune altération, et par conséquent ne donne pas naissance au formiate.

Le moyen le plus certain de constater la présence de l'acide tartrique dans l'acide citrique est de combiner celui-ci avec l'oxide plombique, et de traiter le sel qui en résulte par le suroxide du même métal. S'il y a production de formiate, c'est une preuve que l'acide tartrique accompagne l'acide citrique, et l'on connaît le poids du premier en établissant celui du formiate.

On essaie le jus de citron de la même manière, et pour en connaître la richesse en acide citrique, au lieu de se borner à en déterminer le degré aréométrique, on en estime la capacité de saturation au moyen d'une liqueur alcaline titrée. (Voyez page 137.)

Cristallisé, l'acide citrique se présente sous la forme de prismes obliques à 4 pans, terminés par 4 facettes; ces cristaux sont inaltérables à l'air. — 100 parties exigent pour se dissoudre 75 parties d'eau à 15° et seulement 50 parties d'eau bouillante. Sa solution est d'une saveur acide des plus prononcées et plus agréable encore que celle de l'acide tartrique. Il est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau. Chauffé, il se décompose en donnant naissance à plusieurs acides pyrogénés.

§ 279. **Applications.** L'acide citrique est d'un grand usage dans les fabriques, et particulièrement à l'état de jus de citron. On l'emploie tantôt seul, tantôt à l'état de citrate saturé par la potasse, la soude ou l'oxide cuivrique, tantôt mélangé de bisulfate potassique ou d'acide tartrique ou oxalique, soit pour

enlever des oxides déjà fixés sur les tissus (*enlevage*), soit pour s'opposer à la fixation de ces mêmes oxides (*réserve*). (Voyez ces deux genres d'opération.)

### *Acide oxalique.*

| | Anhydre. | Hydraté. |
|---|---|---|
| Formule. . . | $C^2\ O^3 = \dddot{C}$ | $C + 3H^2\ O$ |
| Équivalent. . | 452,875 | 790,480 |

§ 280. Cet acide, un des plus répandus du règne organique, a été extrait d'abord du bi-oxalate potassique (sel d'oseille) qu'on retire en abondance des sucs de l'*oxalis acetosella* et du *rumex acetosa ;* mais depuis une trentaine d'années on le prépare en quelque sorte de toute pièce, en oxidant du sucre par l'acide nitrique, ce qui, pendant un certain temps, lui a fait donner le nom d'acide saccharin. On a maintenant substitué au sucre l'amidon et la fécule, attendu que l'acide nitrique, agissant d'abord physiquement sur ces principes immédiats, les transforme en sucre, et que celui-ci une fois formé opère la décomposition de l'acide nitrique en s'emparant d'une portion de l'oxygène de cet acide. C'est ordinairement dans les fabriques d'acide sulfurique qu'on prépare l'acide oxalique, car c'est là surtout que l'on a intérêt à produire la vapeur nitreuse nécessaire à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Outre les principes immédiats que nous venons de mentionner, il y en a encore beaucoup d'autres du même genre qui peuvent, à l'aide d'agents oxidants, donner naissance à l'acide oxalique ; ce sont le bois, la soie, la laine, la colle, les pois chiches, la glycérine, la mannite, l'acide gallique, le tannin, etc. ; enfin, selon nous, tous les corps qui renferment dans leurs équivalents au moins quatre volumes d'oxide carbonique. En préparant l'acide oxalique il ne faut pas perdre de vue qu'il est l'avant-dernier terme de l'oxidation d'une matière organique.

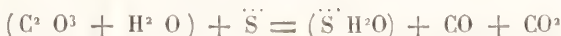
l'acide carbonique étant le dernier, et qu'en conséquence beaucoup de composés peuvent le précéder. Or il importe d'éviter la formation de ces composés, afin d'obtenir l'acide plus promptement et en plus grande quantité.

Nous ne reproduirons pas ici la préparation de l'acide oxalique au moyen du sucre ou de la fécule ; elle est décrite au long dans tous les traités de chimie ; nous nous contenterons d'ajouter quelques observations qui nous semblent de nature à la faciliter. Tous ceux qui ont préparé l'acide oxalique par ce procédé savent qu'après avoir abandonné à elle-même la liqueur provenant du traitement du sucre ou de la fécule par l'acide nitrique, on obtient des cristaux d'acide oxalique, formés au sein d'eaux-mères très acides et de consistance sirupeuse. On traiterait 15 à 20 fois ces eaux-mères par l'acide nitrique en les laissant évaporer et cristalliser chaque fois, qu'on ne parviendrait pas à en retirer tout l'acide oxalique, si l'on ne prenait d'abord la précaution de concentrer les premières eaux-mères au point de les faire brunir. Quand elles ont été amenées à ce degré de concentration on les retire du feu; on y ajoute peu à peu de l'acide nitrique jusqu'à ce que la vapeur nitreuse, résultant de la réaction de cet acide sur elles, et qui, dans le principe, se dégage en abondance, cesse de produire à froid, puis on concentre convenablement la liqueur pour la faire cristalliser. Les secondes eaux-mères sont soumises au même traitement; il est rare qu'on ait besoin de traiter les troisièmes.

§ 281. L'acide oxalique du commerce n'est pas toujours pur. Il peut être uni à ceux des acides qui le précèdent durant l'oxidation du sucre, et dans ce cas il noircit lorsqu'on le chauffe dans un petit tube scellé à l'une des extrémités, tandis que dans le cas contraire il se sublime en partie sans noircir. Souvent il renferme des quantités notables de sels à bases inorganiques. On en constate la présence en brûlant une certaine portion de l'acide sur une lame de platine : si l'acide est pur, il n'y a pas de résidu. Il peut être aussi mélangé d'acide sulfurique. On le re-

connaît au moyen d'une dissolution acide de nitrate barytique, qui ne se trouble point en présence de l'acide oxalique pur. Pour déceler la présence de l'acide nitrique qui accompagne l'acide oxalique chaque fois que celui-ci n'a pas été cristallisé, on sature l'acide oxalique d'hydrate ammonique; on verse alors dans la liqueur de l'acétate calcique en léger excès, afin d'en précipiter exactement tout cet acide : la liqueur, renfermant l'acétate ammonique, plus le nitrate calcique, est évaporée à siccité, et le résidu traité par les différents moyens que nous avons indiqués pour reconnaître la présence de l'acide nitrique, soit dans l'acide sulfurique, soit dans l'acide acétique.

L'acide oxalique se distingue de tous les autres acides végétaux par des propriétés particulières : ainsi, versé dans une solution de sulfate calcique, il y détermine sur-le-champ un précipité abondant d'oxalate calcique qui, recueilli, lavé et calciné, laisse de la chaux pure pour résidu. Si, étant libre ou combiné, il est traité par 10 à 15 fois son poids d'acide sulfurique concentré, il se décompose sans noircir, en donnant naissance à un gaz formé de volumes égaux d'acide et d'oxide carbonique d'après l'équation



$$(C^2\,O^3 + H^2\,O) + \dddot{S} = (\dddot{S}\,H^2O) + CO + CO^2$$

Enfin, combiné avec les bases, il donne naissance à des sels qui, calcinés, se réduisent en un métal, un oxide ou un carbonate. En même temps que cette réduction a lieu, il y a production ou d'acide ou d'oxide carbonique pur, ou d'un mélange de ces deux gaz, dont on établit facilement les proportions respectives, si on met ce mélange en contact avec une dissolution concentrée d'hydrate potassique qui en absorbe seulement l'acide carbonique.

§ 282. L'acide oxalique se dissout dans l'eau et dans l'alcool, et y est plus soluble à chaud qu'à froid. En abandonnant à elle-même une solution saturée de cet acide, on obtient par le

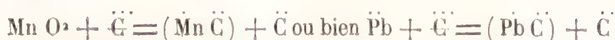
refroidissement des cristaux transparents, renfermant 28 p. $\frac{0}{0}$ d'eau de cristallisation, d'une densité de 1,50, et qui ont la forme de prismes quadrilatères. Sous l'influence de l'air chaud, ces cristaux s'effleurissent en perdant une certaine quantité de leur eau de cristallisation.

En présence de l'acide potassique l'acide oxalique peut, si l'on fait varier les proportions de la base, donner naissance à trois espèces de sels, savoir : à un oxalate très soluble, à un bi-oxalate qui l'est très peu, enfin à un quadroxalate presque complétement insoluble. Il forme avec les oxides barytique et strontique des oxalates neutres, insolubles dans l'eau, mais qui se dissolvent dans les acides oxalique et nitrique.

Une dissolution d'acide oxalique précipite les dissolutions d'acétate plombique, de nitrate mercureux et de nitrate argentique, en donnant naissance à des oxalates de ces bases que les acides font difficilement repasser à l'état soluble.

La tendance qu'a cet acide pour les bases est presque aussi prononcée que celle des acides inorganiques les plus énergiques, et dans les combinaisons salines qu'il engendre, les bases ne sont point masquées comme dans les combinaisons citriques et surtout tartriques.

L'acide oxalique enlève avec la plus grande facilité l'oxygène aux composés formés indirectement, et passe alors à l'état d'acide carbonique en ramenant le composé oxidé à son radical ou à un composé inférieur. Chauffé en présence d'une dissolution de sel aurique, il détruit ce sel en donnant un précipité d'or métallique avec dégagement d'acide carbonique. Il ne peut être en contact, même à froid, avec les suroxides, sans les détruire et se décomposer lui-même. Il réduit ainsi les suroxides plombique et manganique et les transforme en carbonates plombique et manganeux, en même temps qu'il y a dégagement d'une quantité d'acide carbonique égale à celle qui se trouve combinée avec la base; c'est ce que prouve l'équation suivante :



$$Mn\,O^2 + \dddot{\overline{C}} = (\dot{M}n\,\ddot{C}) + \ddot{C} \text{ ou bien } \dot{P}b + \dddot{\overline{C}} = (Pb\,\ddot{C}) + \ddot{C}$$

L'acide oxalique en contact avec les acides chromique, vanadique, manganique, hyper-manganique, chloreux et hyperchloreux libres ou en combinaisons salines, est spontanément transformé en acide carbonique, à mesure que ces acides passent à des degrés inférieurs d'oxidation ou même à leurs radicaux (acide hypo-chloreux).

§ 283. **Applications.** L'acide oxalique, en raison de sa grande tendance à s'unir avec les bases, est utilisé pour enlever les mordants déposés sur les toiles ; mais comme il est d'une solubilité moins grande que les acides citrique et tartrique, qu'en outre il a la faculté de rendre, en partie du moins, aux tissus, après un certain temps, le mordant qu'il leur avait d'abord enlevé, il est rarement employé seul ; on l'associe ordinairement aux acides citrique et tartrique.

Il sert de plus à produire des rouges fondus (voyez *Couleurs de conversion*). Enfin, libre ou combiné avec la potasse à l'état de bi-oxalate, il entre dans la préparation de plusieurs couleurs d'application. (Voy. *ces couleurs, particulièrement le noir*.)

## *Acide tannique.*

| | En combinaison. | Libre. |
|---|---|---|
| Formule. . . | $C^{18}\ H^{18}\ O^{12} = \overline{Tn}$ | $\overline{Tn} + 3\dot{H}$ |
| Équiv. . . . | 2338,22 | 2675,66 |

§ 284 On donnait d'abord la dénomination de tannin à une foule de substances qui jouissent de la double propriété de précipiter une solution de colle-forte et de colorer en bleu la dissolution d'un sel ferrique. Proust, le premier, a fait remarquer que les produits qu'on leur doit ne sont pas de même nature. En étudiant comparativement les substances tannantes retirées du suc du pin et du sang-de-dragon, il a vu, en effet, que l'une et l'autre produisent des laques avec les sels auriques, mais aussi que ces laques n'ont pas une composition identique, car 100 parties d'or se trouvent unies à 250 parties de matière orga-

nique dans la laque retirée de la substance tannante du sang-de-dragon, tandis que la même quantité d'or se trouve unie à 400 parties de matières organiques dans la laque préparée avec le suc de pin. M. Berzélius, de son côté, a distingué les différents tannins, et les a spécifiés sous les noms de *tannin précipitant en bleu les sels ferriques*, et de *tannin précipitant en vert les mêmes sels*. Depuis que M. Pelouze a démontré que le tannin se comporte à la manière d'un véritable acide, M. Berzélius a donné d'autres dénominations aux tannins. Considérant comme identiques ceux qu'on retire d'un même genre de plantes, il a créé des mots composés qui, tout en rappelant leurs propriétés fondamentales, celles de tanner, les distinguent les uns des autres. D'après ce célèbre chimiste, l'acide *querci-tannique* dérive du genre *Quercus;* l'acide *cincho-tannique* dérive du genre *Cinchona;* l'acide *mimo-tannique* dérive du genre *Mimosa*, et l'acide *cocco-tannique* dérive du genre *Coccus*, etc. Il rapporte que, d'après Valhenberg, le tannin existe : « 1° dans quelques racines vivaces de plantes herbacées, telles » que la *Tormentilla erecta*, le *Polygonum bistorta*, le *Lythrum salicaria;* 2° dans l'écorce de la plupart des arbres, » dans les jeunes rameaux des arbrisseaux et des arbustes. La » partie intérieure de l'écorce renferme le tannin le plus pur » vers la surface; sa nature se rapproche de plus en plus de » celle de l'apothème des extraits; dans les feuilles des plantes » herbacées, on trouve rarement du tannin (cependant celles du » *Saxifraga crassifolia* et du *Poterium sanguisorba* en contiennent beaucoup); en revanche il existe dans les feuilles des » arbres et des arbrisseaux, par exemple dans les feuilles des » chênes et des bouleaux, où sa quantité diminue vers l'automne, » dans les *Vaccynium myrtillus* et *Vitis idœa*, l'*Arbutus uva ursi*, l'*Arbutus unido*, le *Rhus coriaria*, etc.; 4° dans les » péricarpes et leurs cloisons, par exemple dans les chatons de » l'aune, dans les cônes des pins, dans les gousses de différentes légumineuses, dans l'enveloppe des fruits charnus,

» tels que ceux du prunier à grappes, des raisins rouges, etc.;
» 5° dans les fruits avant leur maturité. On ne le trouve jamais
» ou que rarement dans les pétales (les fleurs du *Punica granatum*, et les roses en contiennent cependant), dans la partie
» charnue des fruits ou des semences mûres, dans les plantes
» annuelles, etc. »

Indépendamment de ces tannins retirés des végétaux, on a encore admis l'existence de tannins artificiels, qui, d'après M. Chevreul et M. Hachette, seraient le produit de l'action des acides sulfurique et nitrique sur certains principes immédiats, tels que le sucre, les résines, etc.; mais ces produits d'oxidation n'ont de rapport avec l'acide tannique que par la propriété qu'ils ont de troubler la solution de gélatine.

L'acide tannique s'extrait particulièrement de la noix de galle, qui en renferme environ 70 p. 0/0 de son poids, et on l'obtient au moyen de plusieurs procédés. Nous nous contenterons d'en indiquer deux. L'un consiste à traiter la noix de galle par l'éther sulfurique. Il a été employé d'abord par Lambert et par Dizé. Dans ce procédé, on fait macérer la noix de galle dans l'éther, ou mieux, comme le conseille M. Pelouze, on l'introduit dans l'appareil de déplacement de MM. Robiquet et Boutron-Charlard, et on l'y épuise à froid au moyen de ce véhicule. Après 15 ou 20 heures on trouve dans la carafe un liquide qui se divise en deux couches bien distinctes : l'une, dense, d'un aspect sirupeux et de couleur légèrement ambrée, occupe la partie inférieure du vase; l'autre, plus légère et très fluide, la partie supérieure. L'épuisement de la noix de galle peut être considéré comme terminé lorsque la couche inférieure du liquide n'augmente plus de volume. Pour séparer les deux liquides, on les transvase dans un entonnoir bouché à sa partie étranglée, puis, par un écoulement ménagé, on fait passer dans un vase placé au-dessous du col de celui-ci le liquide le plus dense, qui, lavé d'abord à plusieurs reprises à l'éther, est ensuite desséché sous le vide de la machine pneumatique.

Dans l'autre procédé, la noix de galle, grossièrement pulvérisée, est traitée par l'acétone. A cet effet on prend un petit matras, au col duquel, au moyen d'un bon bouchon, on adapte une allonge. La partie supérieure de celle-ci est aussi munie d'un bouchon dans lequel se trouve fixé un long tube droit. On remplit les 2/3 du matras d'acétone et la moitié de l'allonge de noix de galle; mais il faut avoir soin d'introduire au fond de l'allonge du coton, de la laine, ou tout autre corps capable de faire fonction de filtre. L'appareil ainsi disposé, on chauffe le matras au point de déterminer l'ébullition de l'acétone; sa vapeur pénètre la couche de noix de galle et s'y condense en partie; la portion qui s'échappe arrive dans le tube supérieur, qui doit être préalablement refroidi, s'y condense en totalité et retombe sur la noix de galle, à travers laquelle elle a filtré, avec la portion qui s'est condensée dans l'allonge, pour retourner, saturée de tannin, au fond du matras. En disposant convenablement l'appareil et surtout en dirigeant bien le feu, on parvient ainsi à produire un courant ascendant de vapeur d'acétone et un courant descendant d'acétone liquide chargée de tannin, et l'on extrait une grande quantité de ce dernier avec un très petit volume d'acétone.

L'acide tannique ainsi obtenu est blanc lorsqu'il est divisé; mais en masse il a toujours une légère teinte chamois, et ressemble à la gomme. Peu soluble dans l'éther anhydre, soluble dans l'alcool, il se dissout facilement et en très grande quantité dans l'eau. Sa solution rougit les couleurs végétales et possède une saveur astringente des plus prononcées.

Après avoir abandonné une dissolution d'acide tannique à l'air libre, afin qu'une évaporation spontanée en fît disparaître l'eau, nous avons retrouvé la totalité de cet acide avec toutes ses propriétés. Nous avons alors, à quatre reprises, successivement dissous dans l'eau, puis desséché le même acide, et nous ne nous sommes pas aperçu qu'il eût subi la moindre altération, bien que la durée de ces opérations ait été de plus d'une année.

On voit donc que l'acide tannique pur résiste à l'action de l'air et ne se transforme pas sous son influence en acide gallique, comme on l'a prétendu.

Plusieurs composés, tels que les acides sulfurique, phosphorique, arsénique, borique, ainsi que le chloride hydrique, versés dans une solution aqueuse d'acide tannique, y déterminent un précipité blanc, soluble dans l'eau pure et dans l'alcool. Un grand nombre de sels alcalins, les bi-carbonates et carbonates potassique et sodique, les chlorures potassique et sodique troublent aussi une solution d'acide tannique. La nature de ces divers précipités n'est pas connue : seulement on sait que les réactifs obtenus par les carbonates renferment une certaine quantité de la base du carbonate alcalin employé.

Les acides organiques, tels que les acides acétique, formique, oxalique, citrique, lactique, tartrique, succinique et malique, ne produisent aucune réaction sensible sur une dissolution d'acide tannique, qui, au contraire, est troublée et par les solutions salines ayant pour bases les alcalis végétaux, et par les solutions de glaïadine, de gluten, d'albumine animale, de gélatine et de fécule; quand il s'agit de cette dernière, la présence d'une certaine quantité d'acide peut prévenir la coagulation du liquide.

Dans une solution de gélatine l'acide tannique forme un précipité qui se comporte différemment suivant qu'il y a excès de gélatine ou excès d'acide tannique. Dans le premier cas, le précipité se dissout à chaud; dans le second, le précipité est tout-à-fait insoluble. Cette expérience prouve qu'une solution de gélatine est impropre à déterminer par précipitation la quantité de tannin qui se trouve dans une substance organique soumise à l'analyse.

Une peau gonflée, comme on la prépare pour le tannage, absorbe et rend insoluble tout l'acide tannique qui se trouve en dissolution dans l'eau. C'est un procédé que Davy, et M. Pelouze après lui, ont employé pour séparer le tannin de l'acide gallique.

L'acide tannique se combine aux bases salifiables, et engendre des sels qui, à l'exception des sels potassique, sodique, lithique et ammonique, sont tous ou insolubles ou du moins fort peu solubles. Sa tendance à s'unir aux oxides métalliques est si grande, qu'il décompose, en s'emparant de leurs bases, tous les sels métalliques, à l'exception des sels *ferreux, manganeux, zincique* et *cadmique*. Il forme avec plusieurs oxides des sels colorés, dont la couleur n'est pas toujours celle qui est propre aux composés salins de ces bases. Ainsi, par exemple, l'oxide ferrique en combinaison avec la presque totalité des acides engendre des sels d'une couleur ou jaune, ou jaune orangé, ou rouge orangé, ou rouge brique, tandis qu'avec l'acide tannique, il forme un composé de couleur *bleu foncé* ou *noir*. Les oxides titanique et uranique, qui constituent l'un et l'autre avec l'acide tannique des composés rouges, donnent naissance, le premier à des sels incolores, et le second à des sels jaunes, quand ils sont en combinaison avec les autres acides.

Il est difficile d'admettre une combinaison pure et simple entre les oxides ci-dessus mentionnés et l'acide tannique; car, en tenant compte du caractère qui paraît le plus constant des sels, celui de la couleur, on voit par les exemples que nous venons de citer, que la couleur, au lieu d'être en relation avec celle de l'acide ou de la base, n'a de rapport ni avec l'un ni avec l'autre. (Voyez p. 263.) Nous discuterons cette question en nous occupant des combinaisons salines formées par l'acide gallique.

Lorsque le tannin en dissolution se trouve à chaud en contact, soit avec l'acide sulfurique, soit avec le chloride hydrique, soit avec les hydrates potassique et sodique, il subit une décomposition qui donne pour résultat une résine et une assez grande quantité d'*acide gallique*. Sous d'autres influences, que nous ferons connaître en traitant de la noix de galle en particulier, le tannin se transforme encore en acide gallique.

Le chlore et la plupart des agents oxidants détruisent le

tannin en développant toujours une matière de nature résineuse, mais sans produire jamais d'acide gallique.

§ 285. **Applications.** Pur, ce composé n'est employé que dans les laboratoires, à des dissolutions titrées de tannin, au moyen desquelles on estime la valeur comparative des substances qui renferment de l'acide tannique. Impur, tel qu'il se trouve dans beaucoup de produits du commerce, par exemple dans la *noix de galle,* dans le *sumac,* dans le *bablah,* l'acide tannique rend d'importants services pour l'impression et la teinture des tissus. Comme il possède la propriété de faire adhérer le mordant au tissu, ainsi qu'à la matière colorante, on l'emploie comme auxiliaire des mordants proprement dits. Il entre dans la composition de quelques teintures, tantôt pour faciliter l'exécution de certains genres, tantôt pour développer toute la matière colorante du bain de teinture. Enfin, plus tard, nous aurons à l'envisager comme une véritable matière colorante, et nous verrons qu'employé seul ou mélangé à d'autres produits colorés, il donne, avec le concours de mordants convenablement choisis, une foule de nuances, le noir et le gris dans le premier cas, et dans le second toutes celles qui peuvent résulter du mélange de ces deux couleurs avec les matières colorantes jaunes et rouges.

§ 286. *Noix de galle.* Les noix de galle sont des excroissances occasionnées par la piqûre d'un insecte du genre cynips et de l'ordre des hyménoptères qu'on observe particulièrement sur les feuilles de différents chênes. La femelle de cet insecte a l'abdomen muni d'une tarière. Après avoir pratiqué des trous à l'aide de cet instrument dans la pellicule des feuilles du chêne, elle y dépose ses œufs, que recouvre bientôt un suc extravasé dont les couches concentriques constituent une véritable enveloppe. L'œuf une fois éclos, la larve vit aux dépens de la substance végétale, passe à l'état d'insecte parfait, et perce alors son enveloppe pour arriver à l'air. Ces excroissances se présentent sous forme de corps arrondis, dont les plus petits ont le

volume d'un pois chiche, et les plus grands celui d'une petite noix ; leur surface est tantôt lisse, tantôt recouverte de petites protubérances plus ou moins rugueuses ou aiguës. Leur couleur varie depuis le blanc virant au chamois jusqu'au brun noirâtre ou verdâtre ; leur densité n'est pas non plus identique : elle est plus grande dans celles qui ont été récoltées avant la sortie de l'insecte, et par conséquent avant qu'il ait atteint son développement aux dépens de la matière de la noix de galle.

On distingue ordinairement dans le commerce deux genres de noix de galle, les noires et les blanches. Les premières sont celles qui ont été récoltées avant le développement de l'animal ; elles sont dures et pesantes ; leur cassure présente une matière compacte d'un aspect résineux. Les secondes sont celles qui ont été recueillies après la sortie de l'insecte ; elles sont moins dures et plus légères.

Les variétés de noix de galle connues dans le commerce sont les suivantes, que nous classons d'après leur valeur : la noix de galle d'*Alep*, qui, malgré son nom, n'arrive pas, à ce qu'il paraît, de Syrie, mais des Indes orientales (Bankroff). Parmi celles-ci on en trouve de noires bleuâtres, de vertes et de grises blanchâtres; elles sont d'autant plus estimées qu'elles sont plus foncées, plus lourdes et dépourvues de cavités à l'intérieur.

Sur la même ligne, et même comme devant quelquefois lui être préférée, on place la noix de galle de Chine, dont les sphéroïdes, de la grosseur d'une noix, présentent des surfaces lisses d'une couleur grise rougeâtre. Celle-ci offre dans sa cassure une masse brune excessivement astringente, formée d'acides tannique et gallique, mais sans accompagnement de la matière résineuse qui existe dans la noix de galle précédente ; viennent ensuite les noix de galle de *Sorian*, d'*Italie*, des *Abruzzes*, de *la Romanie*, inférieures en qualité à celles du Levant ; puis enfin celles d'*Istrie* et d'*Esclavonie*, qui occupent le dernier rang.

D'après le travail que vient de publier récemment M. Gui-

bourt, la noix de galle serait composée des principes suivants (*Revue scientifique*, t. XIII, p. 62):

| | Quantités approximatives. |
|---|---|
| Acide tannique. | 65 |
| — gallique. | 2 |
| — ellagique. <br> — lutéo-gallique. | 2 |
| Chlorophylle et huile volatile. | 0,7 |
| Matière extractive brune. | 2,5 |
| Gomme. | 2,5 |
| Amidon. | 2 |
| Ligneux. | 10,5 |
| Sucre liquide. <br> Albumine. <br> Sulfate de potasse. <br> Chlorure de potassium. <br> Gallate de potasse. <br> — de chaux. <br> Oxalate de chaux. <br> Phosphate de chaux. | 1,3 |
| Eau. | 11,5 |
| | 100,0 |

Cette analyse permet de se rendre compte de la manière dont se comporte la noix de galle avec les principaux véhicules. Traitée par l'éther sulfurique anhydre, elle cède à celui-ci sa substance résineuse, son acide gallique et sa matière colorante; traitée par l'éther hydraté ou par l'alcool, elle abandonne à ces derniers les acides tannique et gallique qu'elle renferme, et enfin traitée par l'eau, elle se tuméfie en cédant à ce liquide les acides tannique et gallique, ainsi que la gomme et la matière extractive. L'épuisement complet de la noix de galle est si difficile que Deyeux, qui a fait une étude approfondie des propriétés de cette matière première, a dû consacrer 100 litres d'eau pour épuiser 500 grammes de noix de galle. Il n'est pas indifférent, ainsi que nous allons le voir, de traiter la noix de galle à froid ou à chaud pour lui enlever les matières solubles qu'elle renferme, ni

d'employer dans ce but peu ou beaucoup d'eau, comme il ne l'est pas non plus d'opérer sur une infusion récente ou déjà ancienne, quand il s'agit de constater les caractères chimiques de cette noix.

§ 287. Il résulte des expériences de M. Chevreul, qu'en traitant la noix de galle par une faible quantité d'eau, on obtient une infusion qui renferme beaucoup de tannin en dissolution, et qui, mise à l'abri du contact de l'air, se conserve pendant longtemps. Diverses expériences de M. Robiquet (1) prouvent qu'en traitant la noix de galle par une quantité d'eau assez grande pour dissoudre en même temps l'acide tannique et les autres principes qu'elle renferme, on obtient des infusions qui, conservées dans des flacons bien remplis et bien bouchés, se transforment promptement, malgré ces précautions, en acide gallique, en perdant tout leur tannin ; dans ce cas, une infusion de gélatine ne détermine plus de précipité dans la dissolution gallique.

En 1837, nous avons entrepris nous-même des expériences à ce sujet. Après avoir fait macérer pendant 12 heures dans 3 litres d'eau 600 grammes de noix de galle grossièrement pulvérisés et filtré le tout à travers le papier, nous en fîmes trois parts égales, qui toutes trois furent successivement introduites, la première immédiatement, la deuxième après avoir été portée à l'ébullition, la troisième enfin après avoir été chauffée à 55° et au bain-marie, dans des flacons étiquetés 1, 2, 3, complétement remplis du liquide et hermétiquement bouchés. Après quelques semaines on vit se former des cristaux dans les flacons 1 et 3 ; mais il ne se fit rien remarquer qu'une légère coloration dans le flacon 2, dont le contenu avait été porté à l'ébullition ; et au mois de juin 1840, nous constatâmes que le liquide renfermé dans le flacon n° 2 possédait encore tous les caractères d'une infusion de noix de galle, et précipitait abondamment par une solution de colle, tandis que

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. LXIV, p. 385.

celui que contenaient les flacons 1 et 3 n'étaient plus précipités par cet agent, mais avaient laissé déposer une grande quantité d'acide gallique. D'après ces résultats, nous sommes porté à attribuer la métamorphose observée dans les flacons 1 et 3 à la présence d'une espèce de ferment qui serait à la production de l'acide gallique dans la noix de galle, ce qu'est la diastase dans la transformation de la fécule en dextrine, et de celle-ci en sucre. Des expériences plus récentes, publiées par M. Laroque, n'ont fait que fortifier notre manière de voir, en établissant que la noix de galle renferme une substance azotée insoluble dans l'éther, qui jouit du pouvoir d'opérer la transformation de l'acide tannique en acide gallique. Cette substance posséderait, ainsi que la levûre de bière, quoiqu'à un moindre degré d'énergie, la facùlté de déterminer la fermentation alcoolique. D'une autre part, M. Laroque a remarqué que la viande, le sang et le caséum jouissent, tout aussi bien que la matière azotée de la noix de galle, de la propriété de produire la conversion du tannin en acide gallique. Quelque idée que l'on se forme de la cause qui produit de semblables effets, il est à désirer, tant dans l'intérêt du fabricant que dans celui de la science, qu'on puisse savoir positivement si c'est l'acide tannique ou l'acide gallique qui joue le rôle le plus important dans les applications qu'on fait de la noix de galle, ou bien si le concours de ces deux acides est nécessaire pour réaliser les résultats les plus favorables. Fixé sur cette question importante, le fabricant se réglant sur les besoins de sa fabrication, traiterait la solution de noix de galle de manière à n'en retirer que de l'acide tannique ou de l'acide gallique. Il est constaté pour nous que dans la teinture en garance, par exemple, l'acide gallique ne peut pas remplacer le tannin.

Une infusion récente et surtout une décoction de noix de galle se comporte à la manière d'une dissolution d'acide tannique; les légères différences que l'on peut observer tiennent à la présence des principes colorants jaune et rouge qui se trouvent

dans la première. Les oxides potassique, sodique et ammonique y produisent un léger précipité, qui disparaît dans un excès d'oxide. Si dans cette liqueur rendue alcaline on dirige un courant d'acide carbonique, il s'y forme un précipité abondant. Les oxides barytique, strontique et calcique y déterminent un précipité blanc, qui vire au bleu ou au vert s'il y a peu d'alcali, et au rouge s'il y en a un excès. Les carbonates potassique et sodique, ainsi que plusieurs autres sels formés des mêmes bases, y déterminent aussi un précipité. Enfin les acides sulfurique et phosphorique, ainsi que le chloride hydrique, peuvent en précipiter à froid l'acide tannique, et à chaud, transformer celui-ci en acide gallique.

On trouvera dans le tableau ci-dessous l'action d'une infusion de noix de galle sur la plupart des dissolutions salines.

| | | |
|---|---|---|
| Sels ferreux, manganeux . . . . | point de précipité. | |
| — zincique, cadmique (1) . . | point de précipité. | |
| — uranique. . . . . . . . . . . . | précipité | rouge brun. |
| — titanique . . . . . . . . . . . . | id. | rouge sang. |
| — cérique . . . . . . . . . . . . | id. | jaunâtre. |
| — chromique . . . . . . . . . . | id. | brun. |
| — niccolique . . . . . . . . . . | id. | vert jaunâtre. |
| — cobaltique . . . . . . . . . . | id. | blanc jaunâtre. |
| — stannique. . . . . . . . . . | id. | jaune Isabelle. |
| — stanneux. . . . . . . . . . | id. | jaune Isabelle. |
| — cuivrique. . . . . . . . . . . | id. | gris. |
| — antimonique . . . . . . . . . | id. | blanc. |
| — tantalique . . . . . . . . . . | id. | orangé. |
| — plombique . . . . . . . . . . | id. | blanc. |
| — bismuthique . . . . . . . . . | id. | orangé. |
| — argentique. . . . . . . . . . | id. | jaune sale. |
| — platinique . . . . . . . . . . | id. | vert foncé |
| — aurique. . . . . . . . . . . . | id. | brun. |
| — osmique . . . . . . . . . . . | id. | pourpre bleuâtre. |

(1) On doit en retrancher les acétates de ces mêmes bases, qui, sont tous, comme les sels ferriques, décomposés par l'acide tannique.

*Acide gallique.*

| | Anhydre. | Hydrate |
|---|---|---|
| Formule. . . | $C7\ H^6\ O^5 = \bar{G}$ | $\bar{G} + H^2\ O$ |
| Équivalent. . | 1073,14 | 1185,64 |

§ 288. C'est à Schéele que nous devons la connaissance de cet acide. Ayant abandonné à elle-même une infusion de noix de galle, il ne tarda pas à y découvrir une matière cristalline moins soluble que l'acide tannique, qui n'avait pas la même saveur styptique, mais qui néanmoins colorait encore en bleu les sels ferriques. Il isola et purifia cette matière, à laquelle il reconnut tous les caractères d'un véritable acide, et lui donna le nom d'*acide gallique*. Pour obtenir le même produit, Schéele essaya aussi d'employer la décoction de la noix de galle; il la rejeta, parce que, disait-il, elle ne s'éclaircissait pas.

Pendant longtemps, on crut que l'acide gallique existait tout formé dans la noix de galle, mais s'y trouvait masqué par une certaine quantité de tannin et de matière étrangère, en sorte qu'il ne pouvait devenir libre qu'autant que la solution gallique avait subi un commencement de pourriture, qui était censée détruire le tannin. M. Pelouze, le premier, combattant cette opinion, s'efforça de prouver que l'acide gallique, loin d'être tout formé dans la noix de galle, n'est que le produit de l'oxidation de l'acide tannique qui s'y trouve en grande quantité. D'après ce chimiste, l'acide tannique en s'oxidant abandonnerait une certaine quantité de carbone, qui, brûlé par l'oxigène, serait éliminé à l'état d'acide carbonique, et dont le volume serait toujours égal à celui de l'oxigène absorbé, ce que représenterait l'équation ci-après: $C^{18}\ H^{16}\ O^{12} + O^8 = 2\,(C^7\ H^6\ O^5 + H^2\ O) + C^4\ O^8$. Les expériences de M. Robiquet ni celles qui nous sont propres n'ont confirmé les conclusions de M. Pelouze, car elles établissent que sous de certaines influences l'acide tannique se transforme sans le concours de l'air en acide gallique.

Des expériences inédites, et qui trouveront leur place ailleurs,

nous autorisent à envisager l'acide tannique comme un véritable acide complexe, formé par l'acide gallique et l'aldéide, de l'ordre de ceux dont nous avons donné la formule générale et la composition en 1837. Cet acide sous l'influence de l'eau se transformerait en acide gallique, de la même manière que ses composés correspondants, les acides oxalo-vinique et sulfo-vinique par exemple.

§ 289. En partant de ce point de vue, il n'est plus difficile de s'expliquer les différents procédés que l'on fait servir à la préparation de l'acide gallique. Nous ne reviendrons pas sur ceux qu'ont publiés Schéele et M. Robiquet et dont nous venons de parler ; mais nous croyons devoir dire un mot de quelques autres. Dizé (*Journal de physique*, t. XXXIX) en donne un qui fournit de très bons résultats. Il consiste à épuiser d'abord la noix de galle par l'éther impur (mélange d'éther, d'alcool et d'eau); on distille ensuite dans une cornue la solution éthérée pour en retirer l'éther employé, et au résidu, dissous dans son poids d'eau distillée, on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord soit complétement redissous. On abandonne le tout à lui-même, et au bout de quelques heures il se forme un dépôt de matière résineuse, qui a lieu plus promptement si l'on chauffe la liqueur. La réaction une fois achevée, on filtre la dissolution contenant l'acide, après l'avoir préalablement étendue d'eau, et on la sature d'oxide barytique, afin d'en enlever tout l'acide sulfurique; cela fait, il suffit de séparer le sulfate barytique, ce qui a lieu au moyen d'une filtration, et d'évaporer la liqueur, pour obtenir de très beaux cristaux d'acide gallique. Au lieu d'oxide barytique on emploie avec beaucoup d'avantage l'acétate triplombique : on verse cet acétate en très léger excès dans la liqueur, afin d'en enlever l'acide sulfurique à l'état de sulfate plombique; celui-ci est isolé à son tour par la filtration, et on dirige alors dans la solution un courant de sulfide hydrique qui précipite l'excès d'oxide plombique, en sorte qu'il ne reste plus en dissolution que les

acides gallique et acétique qu'on sépare l'un de l'autre par l'évaporation et la cristallisation. Le dernier étant volatil, c'est le premier qui reste dans la liqueur et qui y cristallise par le refroidissement. Dans cette préparation, on peut remplacer l'acide sulfurique par le chloride hydrique, puisque l'un et l'autre agissent physiquement en déterminant la décomposition d'un équivalent d'eau, dont les éléments réagissent sur l'acide tannique, qui, de nature complexe, développe l'acide gallique et un des dérivés de l'aldéhyde.

L'acide gallique, provenant de l'acide tannique, ainsi que nous venons de le voir, se trouve tout formé, mais en proportions variables, dans tous les produits organiques qui contiennent de l'acide tannique; il y en a même dans lesquels il domine : ainsi, d'après Avequin (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVII), 1$^{kil}$,000 de graine de mango desséchée (*Mangifera indica*, L.; *Mangafero domestica*, Gœrt.) contiendrait :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0$^{kil}$,142 | grammes | acide | gallique. |
| 0$^{kil}$,005 | — | — | tannique. |

§ 290. L'acide gallique pur se présente ordinairement sous forme d'aiguilles soyeuses très déliées ; à l'état impur, il se présente en gros cristaux, dont la forme cristalline appartient au système régulier. Très soluble dans l'alcool, il l'est peu dans l'eau froide, dont il faut 20 parties pour dissoudre une partie d'acide gallique, tandis que 3 parties d'eau bouillante suffisent pour atteindre le même but. Sa dissolution rougit franchement les couleurs bleues du tournesol. Quand il est pur, il ne trouble ni une solution de gélatine ni celles des chlorures stannique et stanneux, qui sont toujours précipités par l'acide tannique ; associé à la gomme, il trouble toujours la première.

Introduit dans une petite cornue chauffée à une température déterminée, l'acide gallique se transformerait, d'après M. Pelouze, en deux nouveaux acides organiques dérivés de l'acide gallique

et accompagnés d'acide carbonique et d'eau, et cette métamorphose se ferait avec toute la simplicité des deux équations suivantes :

Chauffé à 215° c, 1 équivalent d'acide gallique $C^7 H^6 O^5$ = 1 équivalent d'acide pyrogallique $C^6 H^6 O^3$ et 1 équivalent d'acide carbonique $CO^2$.

Chauffé à 250°, 1 équivalent d'acide gallique $C^7 H^6 O^5$ = 1 équivalent d'acide métagallique $C^6 H^4 O^2$, plus 1 équivalent d'eau $H^2O$, et 1 équivalent d'acide carbonique $CO^2$.

M. Robiquet, répétant les expériences de M. Pelouze, a trouvé que la décomposition de l'acide gallique par la chaleur ne s'effectue pas d'une manière aussi simple, et que le résidu de la distillation peut varier selon la durée et l'intensité de la chaleur produite. Selon ce chimiste, si l'on n'élève pas la température à plus de 210°, il se dégage fort peu d'acide carbonique, et à peine recueille-t-on quelques paillettes d'acide pyrogallique. Après avoir maintenu pendant plusieurs heures la température au même degré, on trouve l'acide gallique aggloméré en une masse poreuse, grisâtre, qui se délite facilement dans l'eau, dont elle absorbe une partie pour se solidifier, et ce produit dissous dans l'eau bouillante donne par le refroidissement des cristaux d'acide gallique. Voici, au reste, comment M. Robiquet décrit ce qui se passe : « Lorsqu'on élève » la température de 225 à 230°, l'acide entre en fusion, on » le voit bouillonner dans la cornue ; et si, après l'avoir main- » tenu à ce degré pendant 2 ou 3 heures, on arrête l'opération, » on trouve pour résidu une masse noirâtre brillante, presque » entièrement soluble dans une petite quantité d'eau froide. » Cette solution, étant filtrée, est d'un brun rougeâtre, d'une » saveur analogue à celle du cachou, et, chose remarquable, » elle précipite abondamment la gélatine dissoute. » Plus loin, il ajoute : « Mais elle n'a du tannin que la saveur astringente » et la propriété de précipiter la gélatine animale : elle ne

» forme point de combinaisons insolubles avec les bases orga-
» niques, etc. »

En distillant brusquement l'acide gallique, ce même chimiste s'est aperçu de la formation d'un nouveau produit coloré, dont nous nous occuperons quand nous parlerons de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide gallique.

§ 291. Les phénomènes de l'acide gallique les plus intéressants pour le fabricant sont sans contredit ceux qui s'observent dans la manière dont l'acide gallique se comporte avec les bases, et que nous devons aux travaux de M. Chevreul et de M. Robiquet. Le premier de ces chimistes a d'abord mis en évidence, par des expériences très délicates, que l'acide gallique en dissolution et privé d'air est susceptible de se combiner directement avec les oxides potassique, sodique, calcique, strontique et barytique, et de former avec ces différentes bases des sels incolores (pourvu qu'on opère à l'abri du contact de l'air), solubles avec les trois premières bases et insolubles avec les trois dernières. Mais ces combinaisons se faisant au contact de l'air ou de l'oxigène, la réaction de cet acide sur les mêmes bases est plus compliquée, et le composé salin absorbe de l'oxigène en se colorant fortement.

En versant de l'acide gallique dans de l'eau de baryte, de manière à ce que celle-ci soit en léger excès, le précipité blanc qu'on obtient d'abord se colore en passant du bleu pur au rouge. Cette seule expérience suffit pour démontrer l'influence que l'air exerce sur la combinaison gallique; mais cette influence devient plus évidente encore lorsqu'on opère, comme l'a fait M. Chevreul, en présence d'un volume déterminé d'oxigène. Dans des cloches renfermant ce gaz, placées sur le mercure, ce célèbre chimiste a formé plusieurs gallates alcalins au sujet desquels il a publié les observations ci-après :

« 1 centimètre cube d'eau contenant $0^{gr},2$ d'acide gallique,
» et $0^{gr},1$ d'hydrate de potasse, absorbèrent assez rapidement

» 19 c. c. de gaz oxigène, et prirent en même temps une cou- » leur verte. Ayant ajouté $0^{gr},2$ d'hydrate de potasse, la liqueur » passa au rouge, et finit par absorber une quantité d'oxigène » qui s'éleva à 58 c. c.

» 1 gramme de surhydrate de baryte que je fis passer dans » 3 centimètres cubes d'eau contenant $0^{gr},2$ d'acide gallique, » forma un gallate floconneux qui devint ensuite grenu. Cette » liqueur absorba dans une heure $17^{c.c.},5$ d'oxigène, et se co- » lora en rouge; il se produisit $4^{c.c.},5$ d'acide carbonique. »

M. Chevreul a conclu de ces expériences que les gallates potassique, sodique et ammonique ne peuvent exister qu'à l'abri du contact de l'air; que sous l'influence de cet agent, ils s'emparent de l'oxigène et se colorent; que ces sels, quand ils sont neutres, absorbent lentement l'oxigène en se colorant en bleu ou en vert, puis en brun jaunâtre; que ceux chez lesquels il y a excès de base attirent rapidement l'oxigène en prenant d'abord une teinte rouge qui finit par passer insensiblement au jaune fauve; que durant l'absorption de l'oxigène, il se produit toujours une certaine quantité d'acide carbonique, mais dont le volume est loin de représenter celui de l'oxigène absorbé. Enfin M. Chevreul admet que, dans quelques cas, l'acide gallique est transformé en une matière colorée très acide et assez astringente pour précipiter fortement la gélatine.

§ 292. De son côté, M. Robiquet a établi qu'il est des circonstances où l'acide gallique se trouve en combinaison avec l'ammoniaque; que le bigallate ammonique, par exemple, formé sous l'influence d'un excès d'acide gallique, peut être obtenu cristallisé et se conserver au contact de l'air sans éprouver d'altération notable, et qu'au contraire, formé sous l'influence d'un excès d'ammoniaque, il s'altère en présence de l'air et de l'oxigène, et donne naissance à une matière colorée dont l'azote fait partie. D'après ce chimiste, l'acide gallique ne serait pas seulement capable de s'unir avec les oxi-bases, mais il se combinerait encore avec le chlorure calcique neutre et pur, pour former un composé

défini et cristallin. En faisant bouillir une dissolution faite avec 1 partie d'acide gallique, 2 parties de chlorure calcique et 5 parties d'eau, M. Robiquet a remarqué qu'il y a un dégagement continuel d'acide carbonique, et que, quand l'ébullition de la liqueur est poussée assez loin pour que, par l'évaporation, elle marque 120 à 122°, il y a formation instantanée d'un dépôt grenu, un peu jaunâtre, sous forme de petits cristaux rougissant très sensiblement la teinture de tournesol, et qui est formé d'acide gallique et de chlorure calcique. L'acide carbonique qui se dégage ne pouvant provenir que d'une portion d'acide gallique altéré, un autre produit doit prendre naissance en même temps que ces cristaux. M. Robiquet pensait d'abord que, eu égard au dégagement d'acide carbonique, il y avait formation d'acide pyrogallique; tous les essais qu'il a tentés en vue de justifier cette prévision ont été sans résultat.

L'acide gallique peut exister en présence de l'acide sulfurique et du chloride hydrique étendu sans éprouver d'altération; mais en contact avec l'acide nitrique concentré ou faible, il s'oxide toujours en engendrant de l'acide oxalique qu'accompagne chaque fois une substance résineuse.

§ 293. L'acide sulfurique concentré fait éprouver à l'acide gallique une métamorphose digne de fixer notre attention. Déjà, par l'oxidation qu'il éprouve sous l'influence des bases, nous avons vu l'acide gallique, naturellement incolore, se transformer en des produits colorés. Maintenant, par son contact avec l'acide sulfurique, auquel il cède 1 équivalent d'eau, nous allons le voir développer encore une véritable matière colorante. Dans un tube fermé à l'une de ses extrémités on introduit 10 grammes d'acide gallique et 50 grammes d'acide sulfurique concentré; ce tube est placé dans un bain d'huile et d'alliage fusible, pour être chauffé graduellement jusqu'à 140° c, et pas plus loin, attendu qu'à partir de cette température, l'acide sulfurique agit sur l'acide gallique comme agent oxidant, et qu'il se développe de l'acide sulfureux. L'acide sulfurique commence par dissoudre

l'acide gallique en donnant naissance à un liquide sensiblement incolore ; mais à mesure que la température s'élève, ce liquide devient visqueux, prend une couleur fauve, puis rosée, et passe enfin par toutes les nuances pour arriver au plus beau rouge foncé du carmin. Après le refroidissement, en délayant le tout dans l'eau froide, on obtient un précipité abondant, en partie floconneux et en partie grenu et cristallin ; ce précipité, lavé à l'eau bouillante, qui n'en dissout que $\frac{3}{1000}$ de son poids, ne retient pas trace d'acide sulfurique. Selon M. Robiquet, à qui sont dues ces observations, cette matière colorante serait formée de $C^7 H^4 O^4$, et aurait par conséquent la même composition que l'acide ellagique $C^7 H^4 O^4$, ne différant de l'acide gallique que par 1 équivalent. D'après nos essais sur quelques unes des combinaisons auxquelles donne lieu cette matière colorante, et notamment sur son composé plombique, sa formule serait $C^{14} H^{10} O^9 + P^6 O$ — Elle a assez d'analogie avec la matière colorante de la garance ; car, comme elle et dans les mêmes circonstances, elle teint les mordants de fer pour produire toutes les nuances depuis le lilas jusqu'au noir, et les mordants d'alumine pour donner naissance à des roses et à des rouges. Cependant elle en diffère en ce que les nuances qu'elle fournit ne sont ni aussi vives ni aussi solides, et ne supportent pas l'avivage. Cette même substance se produit durant la distillation brusque de l'acide gallique, p. 268.

L'acide gallique nous offre un autre ordre de phénomènes plus intéressants encore, puisqu'ils touchent à une des parties les plus importantes de la teinture. Comme l'acide tannique, il jouit de la propriété de produire une couleur bleue dès qu'on le met en contact avec les sels ferriques ; mais Proust, qui s'est beaucoup occupé de ces deux acides, prétend qu'ils se distinguent, dans cette circonstance, l'un de l'autre, en ce que le composé noir ou bleu qu'on obtient est soluble dans les acides lorsqu'il est formé par l'acide gallique, et qu'au contraire il est décomposé par eux quand il dérive de l'acide tannique, attendu

que la partie tannante est mise en liberté à mesure que le fer se dissout. Ce savant a aussi appelé l'attention des chimistes sur les phénomènes qu'on observe en mettant les acides dont nous parlons en contact avec les sels ferriques, et a fait voir qu'ils ne sont pas aussi simples qu'on le supposait. Après avoir précipité une infusion de noix de galle par un excès de sulfate ferrique, et séparé le précipité par la filtration, il obtint une liqueur qui, concentrée et abandonnée à elle-même, lui fournit de très beaux cristaux de sulfate ferreux. Depuis les travaux de Proust, M. Chevreul a aussi élevé des doutes sur la combinaison pure et simple de l'acide gallique avec l'oxide ferrique, et a été conduit à émettre cette opinion, que, durant l'action mutuelle d'un sel ferrique et de l'acide gallique, donnant naissance à un composé bleu, il y a réduction de l'oxide ferrique en raison de la grande combustibilité de l'acide gallique. Si les expériences de ces célèbres chimistes laissent encore planer quelques incertitudes à cet égard, celles-ci doivent disparaître en présence d'une expérience que nous faisons dans nos cours depuis bien des années, et que voici. Le sulfate ferrique se dissolvant très bien dans l'alcool, et pouvant même être chauffé en présence de ce véhicule sans lui faire éprouver d'altération, nous avons eu l'idée d'en employer une dissolution alcoolique, pour nous assurer si au moment où l'acide gallique se trouve en contact avec le sel ferrique, celui-ci passe ou non à l'état de sulfate ferreux ; il est facile de constater la formation de ce dernier puisqu'il est insoluble dans l'alcool. Nous mélangeons à chaud une solution alcoolique d'acide gallique avec une solution également alcoolique de sulfate ferrique, et il se produit instantanément à la fois une belle couleur bleue, intense, qui reste en suspension dans la liqueur, et un précipité pulvérulent, qui a tous les caractères du sulfate ferreux. Ce précipité est toujours accompagné d'un composé mou, renfermant du fer, qui affecte, par le refroidissement, la forme de globules colorés et aplatis, dont la cassure est résinoïde. Cette expérience démontre clairement,

ce nous semble, que l'acide gallique est oxidé par l'oxide ferrique, puisque ce dernier est ramené, en partie du moins, à l'état d'oxide ferreux qui se précipite à l'état de sulfate ferreux; et ce fait une fois admis, il ne reste plus qu'à rechercher la cause de la coloration du composé. La destruction mutuelle de l'acide gallique et de l'oxide ferrique en contact repoussant toute opinion qui tendrait à admettre l'existence de l'oxide ferrique dans ce composé bleu, on voit tout d'abord qu'il est impossible de soutenir, contrairement à toutes les analogies, que l'oxide ferrique qui donne toujours naissance à des sels jaunes, ou jaune orangé, ou rouge brique, produise cependant avec un acide incolore (l'acide gallique) des sels bleus. Nous devons donc envisager ce composé coloré comme formé :

Soit d'un composé bleu provenant de l'oxidation de l'acide gallique uni à un oxide de fer;

Soit d'un oxide de fer intermédiaire qui, étant bleu, se combinerait avec l'acide gallique;

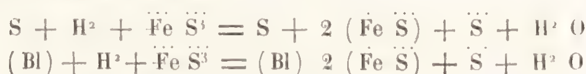
Soit enfin de la combinaison de l'acide gallique oxidé et bleu avec le fer ou un oxide particulier de ce métal.

En adoptant la première de ces hypothèses, la coloration en bleu n'a plus rien d'extraordinaire; car l'acide gallique étant coloré en bleu par l'oxidation qu'il éprouve en présence de l'air et des alcalis, il n'y a rien que de très naturel à penser que cette même oxidation s'effectue lorsque cet acide se trouve en contact avec l'oxide ferrique, qui cède si facilement une portion de son oxigène à une infinité de corps, tels que le sulfide hydrique, l'acide sulfureux, l'oxide stanneux, etc. Cependant cette hypothèse n'est pas à l'abri d'objections; car, dans l'état actuel de la science, il est difficile de s'expliquer comment l'oxide ferreux et même le fer peuvent donner lieu à la formation de ce composé bleu. L'acide gallique, il est vrai, n'altère point le sulfate ferreux, mais il agit sur l'acétate du même oxide, qui se comporte à la manière des bases. (Voyez page 387 de notre *Intr.* à l'Ét., pour former un composé bleu.)

D'autre part, si une dissolution d'acide gallique, à l'abri du contact de l'air, peut rester très longtemps en présence d'une dissolution de sulfate ferreux pur sans se colorer quand on la sature par un oxide capable de déplacer l'oxide ferreux (les oxides alcalins sont dans ce cas), il y a formation du même composé bleu. Enfin cette même dissolution gallique, chauffée avec de la limaille de fer, donne lieu à un dégagement d'hydrogène, ainsi qu'à la combinaison bleue (1).

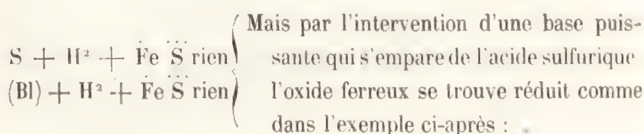
Si l'on pouvait prouver que dans ces diverses circonstances le composé obtenu est toujours formé des mêmes éléments, et doit sa coloration à l'oxidation de l'acide gallique, il faudrait nécessairement voir dans l'acide gallique un corps qui se comporterait à la manière du sulfide hydrique $SH^2$, et qui serait capable de perdre 1 équivalent d'hydrogène sous l'influence des agents oxidants. Nous allons voir qu'en effet la comparaison est possible. $S + H^2$ étant la formule du sulfide hydrique, nous représenterons l'acide gallique par $(Bl) + H^2$. Lorsque ces corps sont en contact,

Avec le sulfate ferrique :



$$S + H^2 + \dddot{\overline{Fe}}\,\dddot{S}^3 = S + 2\,(\dot{Fe}\,\dddot{S}) + \dddot{S} + H^2O$$
$$(Bl) + H^2 + \dddot{\overline{Fe}}\,\dddot{S}^3 = (Bl)\ \ 2\,(\dot{Fe}\,\dddot{S}) + \dddot{S} + H^2O$$

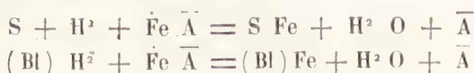
Avec le sulfate ferreux :



$S + H^2 + \dot{Fe}\,\dddot{S}$ rien
$(Bl) + H^2 + \dot{Fe}\,\dddot{S}$ rien

Mais par l'intervention d'une base puissante qui s'empare de l'acide sulfurique l'oxide ferreux se trouve réduit comme dans l'exemple ci-après :

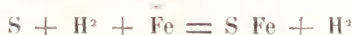
Avec l'acétate ferreux :



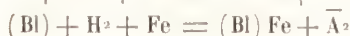
$$S + H^2 + \dot{Fe}\,\overline{A} = S\,Fe + H^2O + \overline{A}$$
$$(Bl)\ H^2 + \dot{Fe}\,\overline{A} = (Bl)\,Fe + H^2O + \overline{A}$$

(1) En traitant de l'action de la matière colorante de la garance sur les mordants, nous ferons voir que l'on peut produire du lilas sans le concours des mordants de fer.

Avec le fer :



$$S + H^2 + Fe = S\ Fe + H^2$$



$$(Bl) + H^2 + Fe = (Bl)\ Fe + \bar{A}^2$$

Dans le premier cas, le composé bleu serait libre, et dans les trois derniers il serait uni au fer ; mais dans chacune de ces réactions, la molécule gallique n'est point détruite, et peut par conséquent toujours revenir à son état primitif par la restitution de deux volumes d'hydrogène.

En expliquant par la seconde hypothèse la formation de ce composé bleu, on est tout naturellement conduit à attribuer cette couleur à l'existence d'un oxide intermédiaire non encore isolé, qui, en combinaison avec les matières colorantes rouges, donnerait les violets ; avec les matières colorantes jaunes, les verts et les olives. Mais on est bientôt forcé de rejeter cette hypothèse quand on se reporte à la formation de l'oxide ferreux dans l'action qu'exerce l'acide gallique sur le sulfate ferrique, puisque la formation de cet oxide serait incompatible avec celle du prétendu composé intermédiaire. Si d'ailleurs cette hypothèse était vraie, il n'y aurait qu'à mélanger un sel ferrique avec une proportion d'oxide ferreux pour obtenir cette combinaison intermédiaire. Or l'expérience prouve que, quel que soit le rapport dans lequel ces sels se trouvent mélangés, le sel ferrique seul est attaqué, et qu'il se produit toujours une certaine quantité d'oxide ferreux. Enfin, si la couleur bleue ou noire devait être attribuée à l'oxide intermédiaire seul, comment expliquer la coloration bleue qui se développe par le seul contact de l'acide gallique avec l'acétate ferreux, et même avec le fer métallique ?

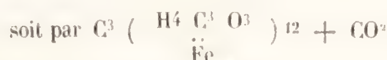
Reste enfin la troisième hypothèse, celle d'après laquelle l'acide gallique oxidé ou déshydrogéné se trouverait en combinaison avec le fer ou avec ce métal oxidé. Pour saisir cette nouvelle manière d'envisager la constitution moléculaire des composés galliques, arrêtons-nous un instant sur quelques combinaisons de ce même acide avec l'oxide plombique.

M. Liebig démontre qu'en faisant réagir de l'acide gallique sur une dissolution neutre et bouillante d'acétate plombique employé en excès, il se produit un précipité qui, lavé et desséché, renferme $C^7\ H^2\ O^5\ Pb^2$. D'après le même chimiste, ce sel devrait être représenté par $C^7\ H^2\ O^3 + 2\ \dot{P}b$, ou comme un gallate bi-plombique. Mais si, avec nous, on considère l'acide gallique comme formé de $C^3\ (H^6\ C^3\ O^3)^{12} + CO^2$, on voit que, quand 1 équivalent de cet acide est mis en contact avec 2 équivalents d'oxide plombique $Pb^2\ O^4$, quatre volumes de son hydrogène disparaissent aux dépens de 2 équivalents d'oxigène de l'oxide plombique, et que les 2 équivalents de plomb viennent les remplacer, en conservant à la molécule gallique sa forme moléculaire, puisque le composé peut être représenté par $C^3\ (H^2\ Pb^2\ C^3\ O^3)^{12} + CO^2$. Si l'on traite cette combinaison par 2 équivalents de chloride ou de sulfide hydrique $2\ H^2\ Cl^2$, ou bien $2\ H^2\ S$, il y a formation de chlorure ou de sulfure plombique; le plomb est alors enlevé et l'hydrogène restitué à la molécule gallique.

Maintenant que par induction on reconnaisse au fer, ainsi qu'au suroxide ferrique $\ddot{F}e$, la faculté que possède le plomb de remplacer dans la molécule gallique l'hydrogène qui peut en être enlevé, la production des composés galliques s'explique assez naturellement; car ces composés peuvent se représenter



$$\text{soit par } C^3\ \left(\begin{matrix} H^4\ C^3\ O^3 \\ Fe \end{matrix}\right)^{12} + CO^2$$



$$\text{soit par } C^3\ \left(\begin{matrix} H^4\ C^3\ O^3 \\ \ddot{F}e \end{matrix}\right)^{12} + CO^2$$

Le composé correspondant à la première formule prendra naissance, soit par l'action de l'acide gallique sur le fer, soit par celle de ce même acide sur l'oxide ferreux naissant, ou sur l'acétate ferreux.

Quant au composé correspondant à la seconde formule, et qui renferme le suroxide ferrique $\ddot{F}e$, comme radical composé jouant le rôle d'un corps simple, on ne peut en concevoir la for-

mation qu'en reconnaissant avec nous que l'oxide ferrique n'est pas, ainsi qu'on l'admet généralement, le produit de l'union pure et simple de l'oxigène avec le fer; mais que, selon les circonstances où il a été formé, il peut être représenté :


ou par $Fe\,O + Fe\,O^2 = Fe^2\,O^3$


ou par $3\,(Fe\,O) + Fe\,O^3 = 2\,F^2\,6^3$

Quelle que soit celle de ces deux formules sur laquelle on s'appuie, on comprend également la formation du composé gallique, attendu que, dans l'une comme dans l'autre, l'oxide ferreux est un des produits nécessaires de la réaction de l'acide gallique sur le sulfate ferrique.

D'après M. Proust, lorsque le sulfate ferrique agit sur l'acide gallique, il se produit une substance tannante qui n'a plus d'action sur les sels de fer, et qui reste en dissolution. On obtient cette même substance, et plus promptement, en faisant agir le chlore sur une infusion de noix de galle.

§ 294. **Applications.** L'acide gallique pur est resté jusqu'à ce jour sans application. Nous avons déjà vu qu'impur et associé au tannin, tel qu'il existe dans la noix de galle, il joue en teinture un rôle qui n'est pas positivement déterminé, et que l'on ignore même s'il a une part dans les applications que l'on fait de la noix de galle.

§ 295. *Acide pyrogallique.* Il est, avons-nous dit, le produit de la distillation sèche de l'acide gallique. Deyeux, qui conseille d'extraire l'acide gallique de la noix de galle par distillation, ne pouvait évidemment obtenir par ce procédé que de l'acide pyrogallique proprement dit. M. Braconnot, le premier, fit voir que l'acide retiré de la noix de galle ou de l'acide gallique par une distillation sèche, est un acide distinct. Cette opinion a été confirmée par les analyses de M. Pelouze, qui établissent qu'en effet il diffère de l'acide gallique par 1 éq. d'acide carbonique en moins. L'acide pyrogallique se distingue d'ailleurs des acides en général, 1° parce qu'il est formé et mis en liberté

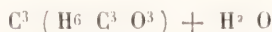
sous l'influence des bases mêmes les plus puissantes (de la chaux par exemple); 2° parce que, ainsi que l'a fait remarquer M. Robiquet, il ne sature aucune base; 3° enfin parce que sa capacité de saturation est = à 0 ; d'où il résulte que c'est à tort qu'on l'envisage comme un acide. Il se dissout dans l'éther, dans l'alcool et dans l'eau ; mais sa solution aqueuse ne peut être évaporée au contact de l'air sans s'altérer ; il s'empare de l'oxigène de celui-ci, et il y a formation d'une matière brune. Cette même solution réduit avec beaucoup de facilité les sels d'or, d'argent et de mercure.

Ce qui différencie surtout l'acide pyrogallique de l'acide gallique, c'est qu'il ne se colore pas comme ce dernier par l'acide sulfurique concentré, et qu'en contact avec les sels ferreux, avec le sulfate même, il donne un précipité bleu ou noir, tandis que, dans les mêmes circonstances, l'acide gallique ne produit rien.

Il agit sur les sulfates ferriques comme le tannin et l'acide gallique, c'est-à-dire en opérant la réduction de la base, et en formant du sulfate ferreux en même temps qu'un composé bleu. Le rapprochement qui, dans ce cas particulier, existe entre ce corps et l'acide gallique, malgré la perte de 1 éq. d'acide carbonique éprouvée par l'acide gallique, n'a rien d'étonnant quand on réfléchit à la formule moléculaire de ces deux composés.

Nous représentons l'une par $C^3\ (H^6\ C^3\ O^3) + CO^2$
et l'autre par . . . . . . . $C^3\ (H^6\ C^3\ O^3)$

Ce n'est donc que par 1 éq. d'acide carbonique que la molécule se trouve modifiée; on conçoit par suite qu'elle puisse se reconstituer en présence de l'eau, qui est un composé isomorphe avec l'acide carbonique, de la manière suivante :



$$C^3\ (H^6\ C^3\ O^3) + H^2\ O$$

§ 296. **Applications.** L'acide pyrogallique n'a point encore été employé en toile peinte; toutefois, la facilité avec laquelle il s'oxide en présence des agents oxidants nous fait croire

qu'on pourrait l'utiliser avec avantage, s'il était préparé d'une manière économique, pour obtenir des couleurs plus ou moins analogues au cachou.

Si nous nous sommes si longtemps arrêté sur les acides gallique et pyrogallique, c'est que nous avons la conviction que l'étude approfondie de ces deux composés peut exercer une immense influence sur l'histoire chimique des matières colorantes, qui ont besoin du concours des mordants pour se fixer sur les tissus.

§ 297. *Sumac.* Sous ce nom on vend dans le commerce une poudre verte ou grise provenant de la dessiccation et de la pulvérisation des feuilles, des pédoncules et des jeunes branches d'un arbrisseau appartenant à la pentandrie trigynie L., famille des térébenthacées J., connu vulgairement sous le nom de *Sumac des corroyeurs*, et par les botanistes sous celui de *Rhus coriara*. Cet arbrisseau, qui croît naturellement dans les lieux les plus arides du midi de la France et de l'Europe, ne s'élève guère au-dessus de 12 pieds; ses feuilles, dont la saveur est astringente, contiennent beaucoup de tannin.

Les sumacs du commerce sont ordinairement spécifiés par les noms des pays où on les récolte et où on les prépare.

Le sumac de *Sicile* est le plus estimé; on en connaît deux espèces : l'une, le *Sumac alcamo*, est recherchée par les maroquiniers; l'autre, d'une teinte verte aussi, mais moins foncée, et n'ayant que peu d'odeur, est particulièrement employée en teinture. La poudre de ce sumac est ordinairement assez fine et exempte de bûchettes, c'est-à-dire de toute partie ligneuse de l'arbrisseau; elle a une saveur très astringente et une odeur agréable qui a quelque analogie avec celle de la violette.

Après ces sumacs viennent ceux d'Espagne, connus sous les différents noms de *Sumac Priego*, *Molina* et *Valladolid;* puis ceux de *Porto*, de *Trieste*, et enfin ceux des départements du midi de la France, qui reçoivent quatre dénominations différentes:

Le sumac Fauvis,
— Donzère.
— Redon ou Redoul,
— Pudis.

Les sumacs de Sicile, d'Espagne et de Portugal présentent peu de différence entre eux. Quelques personnes prétendent que le *Sumac fauvis* ressemble beaucoup à celui de *Sicile;* mais s'il a quelque analogie avec ce dernier par son aspect, par son odeur et par sa couleur, il n'en est pas moins vrai que le consommateur donnera toujours la préférence à celui-ci.

Quant au sumac Redon ou Redoul, il provient d'une autre variété du genre Rhus, du *Rhus coriara myrtifolia.*

L'état pulvérulent dans lequel se vendent les sumacs du commerce les expose à être fraudés. D'abord on les mélangeait de sable; mais comme il était très facile de reconnaître celui-ci en délayant le sumac dans l'eau, on y a substitué des substances organiques de même couleur.

Le sumac, d'après M. Chevreul, renferme du tannin analogue à celui de la noix de galle, et, en outre, de l'acide gallique dans des proportions très voisines de celles où ces mêmes corps se rencontrent dans cette noix. De plus, comme celle-ci, il contient, mais en plus grande proportion, une matière colorante jaune-verdâtre; et cette ressemblance explique toutes les propriétés que l'on constate dans une décoction de sumac.

En faisant bouillir une quantité quelconque de sumac pendant 20 à 30 minutes dans 10 fois son poids d'eau, on obtient une décoction qui, transparente tant qu'elle est chaude, se trouble légèrement par le refroidissement. Cette décoction, d'un jaune un peu verdâtre, a une odeur assez forte et une saveur astringente prononcée; elle rougit la teinture du tournesol, et donne, avec la solution de gélatine ou de colle de poisson, un précipité abondant qui se présente sous forme de gros flocons blancs. L'acide sulfurique concentré et les sels alcalins précipitent

l'acide tannique d'une solution de ce genre, et les oxides barytique, strontique et calcique y produisent des précipités plus ou moins abondants, qui, comme ceux qu'on obtient d'une infusion de noix de galle, se colorent, au contact de l'air, en bleu, vert ou rouge, selon les proportions de la base et la durée de l'expérience. Les sels ferriques et l'acétate ferreux y déterminent aussi un précipité bleu ou noir, selon l'intensité de la dissolution ; l'acide plombique, un précipité floconneux jaune serin; le chlorure stanneux, un précipité abondant d'un blanc sale ; l'alun, un précipité gélatineux, jaune clair ; l'acétate cuivrique, un précipité floconneux d'un jaune brunâtre. La plupart des acides faibles, soit qu'ils aient été étendus d'eau, soit que par eux-mêmes ils n'aient que peu d'énergie, déterminent toujours aussi dans cette décoction un léger précipité. On voit que dans toutes les réactions une décoction de sumac se comporte comme une décoction de noix de galle. Traitée par l'iode ou par le chlore, pourvu que ceux-ci soient employés avec beaucoup de précaution, elle développe, surtout avec le premier de ces corps, une belle couleur rose, mais qui ne jouit d'aucune stabilité. Enfin, au moyen de l'acide oxalique, on décèle dans cette décoction une quantité notable de chaux, et, au moyen du chlorure barytique, une très faible proportion de sulfate.

§ 298. La valeur du sumac étant subordonnée au plus ou moins de substances astringentes qu'il renferme, il convient de savoir doser rigoureusement celles-ci, afin de reconnaître si un sumac a été ou non altéré, et de n'être point exposé à accepter du sumac de Provence pour du sumac de Sicile, dont la qualité est de 15 p. 0/0 supérieure à celle du premier.

H. Davy et Binning ont employé la gélatine pour évaluer les quantités de tannin que renferment diverses substances astringentes ; mais, ainsi que nous l'avons établi, un précipité formé par la gélatine n'est complétement insoluble qu'autant que la réaction entre le tannin et la colle s'opère sous l'influence d'un excès de matières astringentes, et il se redissout toujours,

au contraire, plus ou moins, en présence d'un excès de gélatine. On risquerait donc de se tromper en employant ce mode de dosage. Il y a un autre procédé qui, s'il n'était un peu long, ne laisserait rien à désirer : il consiste à plonger un poids donné de peau verte et gonflée dans une infusion tannante, jusqu'à ce que cette peau se soit emparée de toute la partie astringente. En supposant que 10 grammes de cette peau aient été réduits par la dessiccation à 2$^{gr}$.5, ou au 1/5 de leur poids; que, d'autre part, 100 grammes de la même peau, après avoir séjourné assez longtemps dans une décoction de sumac pour l'épuiser entièrement, aient été desséchés dans une étuve, et donnent un résidu de 45 grammes au lieu de 25, il est évident que la peau aurait attiré à elle 20 grammes de tannin.

Un autre procédé, que nous allons indiquer, sans être aussi rigoureux que le précédent, doit obtenir la préférence en ce qu'il est plus expéditif : il est basé sur la propriété que possède une solution de chlorure stanneux neutre de précipiter presque entièrement le tannin en dissolution, dont on connaît alors la quantité en mesurant le volume du précipité.

On prend deux éprouvettes à pied de 0$^{lit}$,25, graduées en 100 parties égales, et dont le premier degré se trouve à la partie inférieure de l'instrument ; on fait alors deux dissolutions normales, l'une contenant 10 grammes de tannin par litre d'eau, l'autre 8 grammes de chlorure stanneux, 2 grammes de chlorure ammonique, pour la même quantité de liquide, et l'on prend de chacune de ces dissolutions 0$^{lit}$.1, qu'on introduit dans une de ces éprouvettes. Il y a formation d'un précipité qu'on abandonne au repos pendant 10 à 12 heures, puis on en mesure le volume dans l'éprouvette.

Quand il s'agit d'essayer le sumac, on en prend 10 grammes, qu'on fait bouillir pendant 1/2 heure dans un 1/2 litre d'eau ; on passe la décoction au travers d'un filtre, et le résidu est lavé à l'eau chaude ; cette eau de lavage est réunie à la liqueur filtrée, et doit former avec elle 1 litre de liquide. En prenant 0$^{lit}$,1 de

ce liquide, et en le mettant en contact avec $0^{lit},1$ de solution de chlorure stanneux, on obtient un précipité qui est d'autant plus abondant que le sumac renferme plus d'acide tannique. Il convient d'opérer en même temps sur la liqueur normale préparée avec 10 grammes de tannin par litre d'eau, parce que les précipités s'étant formés de part et d'autre au même moment et dans les mêmes circonstances, les résultats sont plus certains.

Je suppose que le volume du précipité obtenu
avec cette liqueur . . . . . . . . . . . . . . = 45 divis.
et que celui de la décoction du sumac. . . . . = 6,5
en faisant la proportion 45 : 6,5 : 100 : x

on aurait $x = \frac{6,5 \times 100}{45}$.

Un pareil sumac renfermait donc 14,4 pour 100 de tannin.

D'après Davy, le sumac de Sicile contiendrait 16,2 de tannin
celui de Malaga. . . . . . . . . 10,4
et la noix de galle. . . . . . . . 27

Mais ces évaluations, basées sur des dosages faits au moyen de la gélatine, sont évidemment inexactes.

Le procédé que nous venons d'indiquer peut s'appliquer non seulement au sumac, mais encore à toutes les substances astringentes dont on veut connaître la richesse.

§ 299. **Applications.** Le sumac est employé en très grande quantité et à plusieurs fins dans les fabriques d'indienne. On l'utilise tantôt comme matière colorante, tantôt comme matière astringente. Dans ce dernier cas, il est destiné, soit à favoriser l'adhérence des mordants aux tissus, soit à prévenir la fixation des matières colorantes sur les parties blanches dans le garançage, soit enfin à corriger certaines eaux calcaires, et à les rendre plus propres aux teintures en garance et en garancine.

§ 300. *Bablah.* C'est l'enveloppe du fruit du *Mimosa cineraria*, famille des légumineuses, J. Introduite dans le commerce depuis une vingtaine d'années, cette matière devait, au dire de

ceux sous le patronage desquels elle fit son apparition en Europe, jouir de propriétés merveilleuses : non seulement elle était destinée à remplacer la noix de galle, mais elle devait encore, bien mieux que celle-ci, contribuer à opérer la fixation de la matière colorante de la garance sur les tissus, et surtout donner de la solidité aux couleurs des bois de Campêche et de Brésil, etc. De toutes ces annonces pompeuses une seule était vraie : c'est que le bablah renferme, avec une matière azotée, la noix de galle, les acides tannique et gallique et une matière colorante rougeâtre, mais, d'après M. Chevreul, en proportion beaucoup plus faible que dans la noix de galle. Il résulte, en effet, des observations de ce savant,

que 100 parties de noix de galle, 1re qualité, cèdent à l'eau . . . . . . . . . . . . . . 87 part. p. 0/0 de mat. sol.
que 100 parties de bablah du Sénégal lui en cèdent . . . . . . . . . . . . . . . . . 57 part.
que 100 parties de bablah de l'Inde ne cèdent à ce véhicule que . . . . . . . . . 49 part.

Du reste, l'acide gallique se trouve dans le bablah en plus grande quantité que le tannin ; mais, à part les effets dus à la présence de la matière colorante rougeâtre que nous venons d'y signaler, on peut avec une infusion de cette substance réaliser, à l'intensité près, toutes les réactions que l'on obtient d'une infusion de noix de galle et de sumac : aussi n'en dirons-nous pas davantage sur cette matière astringente; et quand nous aurons à parler de beaucoup d'autres substances qui agissent à la manière de celle-ci, et dont quelques unes sont employées dans l'Inde à la teinture, nous contenterons-nous de faire remarquer que, par l'analogie de leur composition, elles remplissent le même rôle que la noix de galle et le sumac.

# CHAPITRE II.

## DES MATIÈRES NEUTRES ORGANIQUES.

SUBSTANCES AMYLACÉES, GOMMES, SUCRES, LIGNEUX, GLUTEN, ALBUMINE, GÉLATINE, SOIE ET LAINE.

§ 301. Nous réunissons dans ce chapitre des substances qui, bien que différant entre elles par leur composition, sont en relation intime dans l'art de la toile peinte. Le ligneux, considéré comme fibre textile, représente, avec la soie et la laine, la matière même des tissus sur lesquels on applique les couleurs. Les substances amylacées, les gommes, les sucres, l'albumine et la gélatine, sont employés soit à l'épaississement des mordants et des couleurs qui sont appliquées sur ces tissus, soit à l'apprêt de ces tissus lorsqu'ils sont teints ou imprimés. Quelques uns de ces corps, notamment le sucre et la gélatine, peuvent encore recevoir quelques autres applications.

### *Substances amylacées.*

§ 302. Sous cette dénomination nous groupons des corps qui se distinguent, il est vrai, par leurs propriétés physiques, mais se confondent dans la nature comme dans les laboratoires par l'ensemble de leurs propriétés chimiques : nous voulons parler des amidons et des fécules. A côté d'eux se placent naturellement les matières premières organiques d'où on les extrait dans un état plus ou moins pur, les farines, et enfin les produits dérivés auxquels ils peuvent donner naissance. Ces substances amylacées, qui autrefois n'étaient retirées que des céréales, reçurent d'abord le nom générique d'amidon ; mais leur présence ayant été constatée aussi dans tous les organes qui servent à la reproduction des végétaux, on a laissé aux uns le nom d'amidon, et donné aux autres celui de fécule. C'est ainsi que l'on dit *amidon de blé, d'orge, de maïs, de fèves*, etc., et *fécule de pommes de terre, de sagou, de patates, de panais*, etc. Pour éviter des répétitions inutiles, nous donnerons, à l'exemple

de plusieurs chimistes, le nom de *granules amylacés* aux principes qui constituent les amidons et les fécules.

Avant que M. Raspail eût fait voir que les amidons doivent être considérés comme des organes végétaux, et que, triturés et délayés dans l'eau, ils cèdent à celle-ci une partie de leur propre matière, les chimistes considéraient les granules amylacés comme un principe immédiat. M. Chevreul, en discutant les résultats intéressants obtenus par ce célèbre micographe, proposa de désigner la partie de l'amidon insoluble dans l'eau froide par le nom d'*amidin*, et par celui d'*amidine* celle qui est soluble dans ce liquide.

Aujourd'hui les chimistes et les physiologistes s'accordent à considérer les granules amylacés comme étant de nature complexe; mais les uns ne voient en elles que des vésicules membraneuses de formes globuleuses, remplies d'une substance soluble dans l'eau, et à laquelle on a donné le nom de dextrine, tandis que d'autres n'y voient qu'une matière hétérogène déposée par couches concentriques, et comme par intermittence, qui jouiraient de cohésions différentes.

Ce n'est pas ici le lieu de discuter ces deux opinions; nous nous contenterons donc de dire que nous nous appuierons toujours sur la première, quand nous serons dans le cas d'expliquer des phénomènes qui se rattachent à cette partie de la science. Toute substance insoluble dans l'eau froide qui jouira de la propriété de former avec 12 fois son poids d'eau bouillante une pâte molle, demi-transparente, connue sous le nom d'empois, et qui se colorera en bleu par l'iode, sera pour nous un granule amylacé, c'est-à-dire un amidon ou une fécule. Mais il est à remarquer que la dimension et le volume de ces granules sont essentiellemment différents, qu'ils proviennent ou non de la même plante, attendu qu'ils dépendent en même temps de l'espèce de celle-ci et du plus ou moins de développement qu'ils doivent tant à leur âge qu'à leur position par rapport aux vaisseaux sécréteurs (Raspail et Payen).

Le fabricant peut tirer d'utiles indications de l'état physique de ces granules ; il doit donc se munir du Manuel du micographe et d'un bon microscope, pour être en mesure de connaître la qualité des amidons ou fécules dont il est appelé à faire usage.

§ 303. Les granules amylacés peuvent s'unir à diverses proportions d'eau, et produire ainsi plusieurs degrés d'hydratation. La fécule de pommes de terre, par exemple, ne forme pas moins de 5 combinaisons avec l'eau (Payen). Egouttée sur des plaques de plâtre, et obtenue à l'état où elle est livrée au commerce sous le nom de *fécule dite verte*, elle retient encore 45 p. 0/0 d'eau. Desséchée dans une étuve à 20°, et dans une salle dont l'air est presque saturé d'humidité, elle devient d'un blanc éclatant, et renferme encore 35 p. 0/0 d'eau. Desséchée à l'air, elle abandonne une plus grande quantité d'eau ; elle n'en contient plus alors que 18 p. 0/0. Enfin, dans le vide, à la température ordinaire, elle abandonne encore la moitié de cette dernière quantité d'eau, et ce n'est qu'en la chauffant pendant plusieurs heures à 120 ou 125° dans le vide sec, qu'on parvient à lui enlever toute son eau d'hydratation.

La fécule qui se vend dans le commerce renferme de 15 à 18 p. 0/0 d'eau. Si on la mélange avec 10 à 15 fois son poids de ce liquide, et qu'on chauffe progressivement le mélange en l'agitant continuellement, elle n'éprouve d'altération qu'à partir de 50 à 60°. A cette température, les granules les moins durs s'hydratent, en donnant à l'eau un aspect translucide, et à partir de 70 et 72°, la tuméfaction ou l'hydratation de toutes les vésicules étant à peu près complète, il se produit de l'empois ; mais cet empois n'acquiert toute la consistance désirable qu'après avoir été chauffé à 100°. Les granules les plus volumineux et les plus durs sont alors entièrement pénétrés par l'eau ; mais leur enveloppe se racornit si l'on continue à chauffer l'empois, et celui-ci, perdant peu à peu de sa consistance, finit par se liquéfier complétement. Les téguments se séparent de la dextrine,

qui devient libre, et se précipitent en la laissant en dissolution dans l'eau.

Calcinés en vases clos, les granules, comme toutes les substances organiques, se décomposent en donnant naissance à une foule de produits pyrogénés, et en laissant pour résidu un charbon brillant, spongieux et très volumineux. Si, au lieu de traiter ainsi la fécule, on la porte à un degré de température déterminé, les vésicules des granules sont déchirées, et la *dextrine* ou matière soluble est mise en liberté. Ce qui le prouve, c'est qu'un amidon et une fécule chauffés de la sorte, d'insolubles qu'ils étaient d'abord dans l'eau, y deviennent très solubles.

En ne perdant pas de vue les propriétés qu'ont les granules de former de l'empois sous l'influence de l'eau, on comprend aisément que l'action qu'exerce la chaleur sur une fécule, celle de pommes de terre, par exemple, doit varier avec l'état d'hydratation de cette dernière. Nous voyons, en effet, que si l'on chauffe une fécule, sèche en apparence, mais qui renferme néanmoins encore 35 p. 0/0 d'eau, ses vésicules se brisent en approchant de 100°, pour donner naissance à une pâte dure; et qu'au contraire si l'on soumettait à l'influence d'une chaleur progressive et continue une fécule préalablement desséchée dans le vide, celle-ci pourrait être portée à la température de 180 à 190° sans changer d'aspect et sans perdre de son insolubilité dans l'eau, et ne subirait ces modifications qu'autant qu'elle serait chauffée à 200° c., et maintenue assez longtemps à cette température. En substituant à ces fécules très hydratées ou anhydres une fécule renfermant 18 p. 0/0 d'eau, et en élevant la température à 160°, l'action combinée de l'eau et de la chaleur aura pour résultat de faciliter la rupture des vésicules et de rendre la fécule soluble. C'est ainsi qu'en faisant subir aux granules d'amidon et de fécule des altérations de ce genre, moyennant des appareils appropriés, on prépare pour les besoins de l'impression des produits destinés à remplacer, dans l'épaississement des couleurs, les gommes, les amidons et les

farines qui sont connues sous les noms d'*amidon torréfié*, de *fécule torréfiée*, de *gomme d'amidon*, de *gomme surogat*, de *léiogome* et de *dextrine*.

On facilite la torréfaction des amidons ou des fécules, qu'on ait envie de les rendre plus homogènes ou de leur conserver la blancheur qui leur est naturelle, en les exposant, avant de les torréfier, à l'action soit d'une dissolution très faible de chlorure de chaux, soit d'une eau aiguisée d'acide nitrique ou de chloride hydrique. Ces divers agents ne tardent pas à altérer les vésicules des granules au point qu'un amidon ou une fécule ainsi traité n'a plus besoin pour devenir totalement soluble dans l'eau que d'être porté à 120 ou 140°. Nous verrons plus loin qu'il est rare qu'il ne se forme pas une certaine quantité de sucre quand on fait usage des deux acides mentionnés.

Seuls et abandonnés à eux-mêmes, les granules amylacés n'éprouvent aucune altération, mais il n'en est plus ainsi s'ils sont hydratés à l'état d'empois; une décomposition ne tarde pas à s'effectuer si celui-ci contient des matières azotées, du gluten par exemple, et à donner lieu à la formation de divers produits.

M. Théodore de Saussure ayant abandonné à lui-même, pendant 36 jours, de l'empois fait avec 12 parties d'eau pour une partie d'amidon de froment, trouva qu'après ce laps de temps il s'était formé 47 p. 0/0 de sucre. Ainsi que nous le constaterons, ce sucre prend naissance sous l'influence du gluten que contient l'amidon. Quand l'empois provient d'une fécule pure, exempte de gluten ou de toute autre substance de cette nature, et qu'on l'abandonne à lui-même, cette formation de sucre n'a point lieu; mais l'empois perd de son homogénéité en subissant une espèce de coagulation, dont la partie solide contient les téguments plus ou moins tuméfiés de la fécule, tandis que la partie séreuse ou liquide renferme de la dextrine. Plusieurs substances salines préviennent cette coagulation; les sels zincique, cuivrique et aluminique sont de ce nombre, et le fabricant s'en sert pour conserver à l'empois ses propriétés.

Les granules en contact avec les acides se comportent différemment suivant que ces derniers sont concentrés ou étendus ; que, concentrés, ils ont été formés directement ou indirectement, et enfin que, formés directement, ils sont ou ne sont pas avides d'humidité.

Parmi les acides concentrés, il n'y a que l'acide acétique pur qui soit sans action sur les granules amylacés. On peut faire bouillir ensemble pendant plusieurs heures de l'acide acétique et de la fécule de pomme de terre sans parvenir à déchirer les téguments de celle-ci. D'autres acides, au contraire, tels que les acides nitrique, chromique et sulfurique, réagissent fortement sur la fécule. L'acide nitrique fumant en contact avec la fécule la liquéfie et la transforme en une matière insoluble dans l'eau, appelée xyloïne (Braconnot), et à laquelle M. Pelouze, qui en a fait l'analyse, reconnaît la composition suivante : $C^6 H^6 O^5 + N^2 O^4$. Ce même acide étendu d'eau oxide, comme nous l'avons déjà vu, la fécule, et la transforme par une action prolongée en acide oxalique. L'acide sulfurique concentré la liquéfie à froid et forme avec elle un composé cristallin ; à chaud, il en détermine la décomposition avec dégagement de gaz sulfureux, d'acide et d'oxide carboniques. L'acide chromique produit avec elle de l'acide formique en passant lui-même à l'état d'oxide chromique.

§ 304. A une température plus ou moins voisine de celle de l'eau bouillante, tous les acides étendus d'eau jouissent de la propriété de mettre en liberté la dextrine, en raison de la part qu'ils prennent à la rupture des vésicules amylacées, dont les téguments, se trouvant ainsi contractés, ne sont plus dans les conditions favorables pour produire de l'empois. Mais là ne se borne pas l'effet des acides sur la fécule; par une action prolongée, ceux qui ne sont pas sujets à s'altérer en pareille circonstance transforment la dextrine en sucre. On peut, par conséquent, en chauffant de la fécule en présence de l'acide sulfurique étendu d'eau, transformer d'abord la première en

dextrine, et celle-ci en sucre par le seul fait d'une élévation de température. En expérimentant sur 1,000 parties d'eau, 120 d'acide sulfurique et 400 de fécule, il suffit de chauffer le tout jusqu'à 90° pour obtenir de la dextrine, et de le porter à 95 ou 98° pour obtenir du sucre.

§ 305. Des phénomènes du même ordre se présentent lorsque la fécule est mise en contact avec un principe immédiat azoté, que M. Payen et moi nous avons appelé *diastase*. Ce principe, extrait d'abord de l'orge germée, a été retiré ensuite de plusieurs autres organes de reproduction des végétaux au moment même où la germination commence.

En chauffant au bain-marie, à la température de 75 à 80°, 100 parties de fécule, 400 parties d'eau, et 12 parties d'orge germée, avec la précaution d'agiter le tout, la fécule ne tarde pas à être attaquée, à se liquéfier au lieu de passer à l'état d'empois, et à constituer ainsi une véritable solution de dextrine, qui, en peu de temps, si la température est maintenue au même degré, se convertit en sucre.

Le gluten mélangé avec la fécule fait éprouver à celle-ci des modifications du même genre, lorsqu'il a été altéré au contact de l'air, et c'est à ce phénomène qu'il faut rapporter la production du sucre, qui se forme, ainsi que nous l'avons déjà dit, par l'abandon de l'empois à lui-même et au contact de l'air.

On ne s'explique ces diverses métamorphoses causées par des agents si différents, qu'en admettant (*Intr.* à l'Et., p. 530) que dans ces réactions l'eau se décompose sous l'influence physique des acides, de la diastase et du gluten altéré.

Les alcalis caustiques attaquent aussi, gonflent et déchirent les vésicules des granules amylacés, mais en produisant avec elles un magma gélatiniforme qui n'adhère pas au tissu : c'est pour cette raison qu'on ne peut épaissir avec l'amidon ou la fécule des dissolutions alcalines.

Quand, après avoir gonflé de la fécule au moyen de l'hydrate potassique, on vient à la saturer d'acide acétique ou de tout

autre acide, la dextrine se retrouve avec toutes ses propriétés.

La plupart des dissolutions salines sont mises en contact avec l'empois sans le décomposer; mais il n'en est pas ainsi de l'acétate triplombique.

Le tannin et les décoctions de matières astringentes concentrées décomposent aussi l'empois, en formant avec lui un composé insoluble, dont on peut toutefois prévenir la formation par l'intervention de l'acide acétique. (Voyez *Couleurs d'application au campêche.*)

L'iode produit avec les granules amylacés un composé bleu ou violet, désigné sous le nom d'*iodure d'amidon*, qui mérite d'être mentionné comme étant un réactif précieux dans beaucoup de circonstances. Toutes les fois que l'iode et la fécule se trouvent en contact et sont soustraits à l'influence de certains corps libres, tels que les alcalis et le chlore, il y a coloration des granules amylacés; seulement, suivant que ceux-ci seront plus ou moins denses et racornis, ils passeront du noir au violet, puis au bleu le plus tendre, et enfin présenteront une couleur vineuse. C'est à cette cause qu'il faut attribuer les changements de nuance qui s'observent lorsqu'à l'eau qui tient en suspension de la fécule on ajoute peu à peu de l'iode; il y a d'abord une coloration vineuse, puis bleue, qui passe au violet foncé et au noir.

§ 306. *Amidon.* On le retire des céréales, et particulièrement du froment. Plusieurs procédés sont employés pour cette extraction; mais, quel que soit celui dont on fasse usage, il est impossible d'obtenir un amidon exempt de gluten. C'est à la présence de ce dernier qu'il faut attribuer la propriété dont l'amidon jouit de former une pâte avec l'eau, d'être coulé en baguettes, et enfin, lorsqu'il est desséché, de présenter une masse compacte à surfaces lisses. Quand l'amidon est accompagné d'une quantité tant soit peu notable de gluten, celui-ci se décompose durant la dessiccation et donne à l'amidon une teinte brunâtre qui, sans lui ôter ses qualités, le fait cependant

rejeter du consommateur. C'est ordinairement cette espèce d'amidon que l'on soumet à la torréfaction pour obtenir l'amidon torréfié.

L'amidon le plus sec est celui que l'on doit rechercher : brûlé et incinéré dans une capsule de porcelaine ou de platine, il ne doit laisser qu'un résidu à peine apparent. Un résidu tant soit peu notable serait la preuve qu'on aurait mélangé à l'amidon des substances étrangères, en vue soit d'en augmenter la blancheur, soit d'en diminuer le prix de revient.

Pour ramener au blanc l'amidon qui a subi une coloration par la décomposition du gluten, on le traite par l'eau de chaux qui dissout le gluten en donnant à l'amidon une extrême blancheur; mais dans cette opération qui se fait au contact de l'air. la chaux se carbonate, se mélange avec l'amidon, et en diminue la valeur. Le résidu de l'incinération d'un amidon ainsi traité fait effervescence avec l'acide nitrique, et, dissous dans ce dernier, précipite abondamment par l'acide oxalique, et par tous les réactifs propres aux sels calciques.

§ 307. *Amidon torréfié.* Selon que l'amidon employé était plus ou moins pur, plus ou moins riche en gluten, que sa torréfaction a été poussée plus ou moins loin et d'une manière plus ou moins uniforme, il peut contenir :

1° Les téguments de l'amidon et les substances étrangères organiques et inorganiques qui l'accompagnent quand il est impur ;

2° Du gluten charbonné ;

3° De l'amidon non complétement torréfié, qui provient tantôt de l'imperfection du procédé de torréfaction, tantôt, ce qui arrive le plus souvent, de ce que le consommateur réclamant des nuances déterminées, le fabricant d'amidon ne se rend pas toujours un compte exact de la destination du produit, et mélange des amidons non entièrement torréfiés à d'autres qui le sont trop, et dont la nuance est trop intense pour pouvoir être ramenée à une teinte plus claire ;

4° De la dextrine ou gomme d'amidon.

Pour être de bonne qualité, un amidon torréfié doit se dissoudre dans l'eau, sans laisser de résidu sensible, quand on l'a préalablement délayé de manière à en faire une pâte bien homogène. La partie insoluble dans l'eau, après avoir été séparée par une filtration, ne serait rude au toucher qu'autant qu'elle renfermerait des matières charbonneuses ou du sable, substances également nuisibles dans l'usage que l'on fait de ce produit pour épaissir les couleurs destinées à l'impression au rouleau. Si cette partie insoluble est notable, c'est une preuve que l'amidon n'a été qu'imparfaitement torréfié ou qu'il est accompagné de substances étrangères. Ce résidu, recueilli et lavé à l'eau froide, doit, dans le premier cas, présenter à la loupe tous les caractères physiques de l'amidon non altéré, former de plus avec l'eau chaude de l'empois bleuissant par l'iode, et enfin se liquéfier et se transformer en sucre par l'action de l'acide sulfurique étendu Dans le second cas, ces caractères ne se reproduisent plus, et l'on est appelé à rechercher quelles sont les substances organiques et inorganiques qui l'accompagnent.

§ 308. *Fécule de pommes de terre.* On en distingue de deux espèces : la fécule blanche et la fécule bise. La première peut se diviser en une foule de variétés, suivant que, durant l'opération du blutage, elle passe à travers des tamis dont les mailles sont plus ou moins serrées. Dans toutes ces variétés, les granules amylacées présentent la même configuration, et ne diffèrent que par leurs dimensions. La fécule bise renferme, outre les granules amylacées, une certaine quantité de matière terreuse, et enfin une portion du tissu fibreux qui a passé en même temps que la fécule au travers des tamis dont on s'est servi pour laver et épuiser la pulpe de la pomme de terre. On blanchit quelquefois une fécule de cette nature ; mais elle est toujours reconnaissable au moyen du microscope, qui y décèle la présence des fibres végétales.

Dans l'achat d'une fécule, il faut surtout avoir égard à son état d'hydratation. Quand on la prend à la main, elle ne doit point adhérer à la peau; elle ne doit pas non plus perdre au-delà de 3 p. 0/0 de son poids quand on la dessèche au bain-marie.

§ 309. Sous les noms de *léiogome*, de *fécule torréfiée*, de *gomme de fécule*, de *dextrine*, et enfin de *gommeline*, on vend des produits qui sont le résultat tantôt de l'altération directe des granules féculacés par l'action de la chaleur seule ou secondée d'un acide, tantôt de l'altération de ces granules par l'eau, avec le concours d'un acide ou de la diastase.

La torréfaction de la fécule présente plus de difficultés que celle de l'amidon. Les granules amylacés y étant de grosseurs très inégales, obligent à faire emploi d'appareils qui les maintiennent pendant un certain temps à une température fixe. Ces appareils sont chauffés soit au bain d'huile ou d'alliage fusible, soit à l'air chaud. Quand la fécule est bien torréfiée, elle se dissout complétement dans l'eau, en ne laissant qu'un résidu presque imperceptible. Le contraire a lieu si la fécule n'a été qu'incomplétement ou inégalement torréfiée. Afin d'arriver à une torréfaction plus uniforme, et en même temps de conserver à la fécule la blancheur qui lui est naturelle, des fabricants de ce produit ont imaginé, ainsi que nous l'avons déjà dit, d'employer l'action corrosive de certains agents pour altérer les vésicules, de manière à les rendre destructibles à une température plus basse et prévenir une coloration. Une fécule ainsi torréfiée, après avoir été soumise à l'influence d'une eau acidulée par l'acide nitrique ou par le chloride hydrique, se dissout complétement dans l'eau, en imprimant à celle-ci une réaction acide : elle est toujours alors accompagnée d'une certaine proportion de sucre, reconnaissable non seulement par sa saveur, mais aussi au moyen de l'alcool qui, versé dans la solution aqueuse ainsi obtenue, en précipite la dextrine. On filtre alors le tout, et après avoir soumis à la distillation la partie liquide

pour en retirer l'alcool, on ajoute au résidu, de consistance plus ou moins sirupeuse, de l'eau et de la levûre de bière. ce résidu se transforme aussitôt en alcool et en acide carbonique et possède enfin tous les caractères du sucre.

Une fécule torréfiée, préalablement traitée par le chlorure de chaux, conserve ordinairement une odeur qui rappelle jusqu'à un certain point celle de la souris; incinérée dans une capsule de porcelaine ou de platine, elle laisse un résidu salin, plus abondant que celui de la fécule pure, et qui, mis en contact avec une eau aiguisée d'acide nitrique, donne par les réactifs tous les caractères qui sont propres aux sels de chaux et aux chlorures. Ainsi l'acide oxalique détermine dans cette liqueur un précipité blanc pulvérulent d'oxalate calcique, et le nitrate argentique un précipité blanc de chlorure argentique, insoluble dans l'acide nitrique et soluble dans l'ammoniaque.

On s'est servi de l'action que l'orge germée exerce sur la fécule pour déchirer les vésicules de celle-ci et préparer la *dextrine* qui est livrée au commerce. A cet effet on chauffe au bain-marie, et à une température qui ne doit pas dépasser 75 à 80° c., 100 parties de fécule avec 10 parties d'orge germée et 400 parties d'eau, jusqu'à la liquéfaction complète de la fécule, qui s'opère en quelques minutes; on se hâte alors de porter le tout à l'ébullition pour arrêter l'action de la diastase et prévenir la transformation de la dextrine en sucre, et l'on obtient par la filtration une solution de dextrine qui, évaporée et desséchée, laisse un résidu offrant tous les caractères physiques de la gomme, et qui n'est en réalité que de la dextrine desséchée. Mais ce produit, qui jouit de la propriété de passer à l'état isomérique (Biot et Persoz), où il est insoluble dans l'eau froide, ne peut, comme nous l'avions avancé d'abord avec M. Payen, remplacer la gomme dans tous les cas où l'on fait usage de celle-ci.

La *gommeline* du commerce n'étant, à proprement parler, que de la dextrine obtenue par l'action simultanée de l'eau chaude et d'un acide faible sur la fécule, ne se dissout à froid

qu'en petite proportion. Elle se comporte comme un mélange de gomme et de fécule.

Nous croyons être parvenu à faire perdre à la dextrine la propension qu'elle a naturellement à se métamorphoser en un produit qui la rend insoluble dans l'eau froide. Nous la préparons à la manière ordinaire ; mais au lieu de borner l'action de la diastase à la rupture des vésicules et à la liquéfaction de la fécule, nous la prolongeons pendant un certain temps, afin qu'une partie de la dextrine se transforme en sucre ; nous filtrons alors la liqueur, et quand la température en est descendue à 15° ou 20°, nous y ajoutons la quantité de levûre de bière nécessaire pour déterminer la fermentation alcoolique et opérer la destruction totale du sucre qui s'était formé. Cette fermentation achevée, nous passons le liquide au travers d'une chausse, puis nous le distillons, pour en retirer tout l'alcool. Le résidu de la distillation renfermant la dextrine est évaporé dans des vases à fonds plats, soit à feu nu, soit à l'aide de la vapeur, et enfin desséché dans une étuve. Ce produit, abstraction faite de la manière dont il agit sur un faisceau de lumière polarisée qu'il dévie vers la droite, et de celle dont il est attaqué par l'acide nitrique, possède toutes les autres propriétés de la gomme arabique. Celui que nous avons préparé en 1835 retient encore à l'heure qu'il est tous ses caractères primitifs.

§ 310. *Farines.* On emploie dans le même but que les produits mentionnés ci-dessus, diverses farines, notamment la farine de blé, plus rarement celle de riz, et enfin celle que l'on obtient de la mouture des bulbes préparées de plusieurs orchis, particulièrement les orchis *maculata*, *morio*, *latifolia* et *pyramidalis;* cette dernière farine est connue sous le nom de salep.

Le fabricant doit veiller à ce que les farines dont il fait usage ne contiennent pas de ces matières quartzeuses ou granitiques qui se détachent souvent des meules durant la mouture du grain; car dans les impressions au rouleau la présence d'un de ces corps endommage la gravure et nuit à l'impression. On reconnaît la

présence de ces matières étrangères, en faisant incinérer une certaine quantité de farine pour en examiner ensuite les cendres à la loupe, ou pour les traiter par le chloride hydrique ou par tout autre acide.

§ 341. **Applications.** Les matières amylacées s'emploient : 1° dans l'opération du tissage, pour parer la chaîne, c'est-à-dire pour donner de la consistance au fil qui la constitue ; 2° dans l'impression, pour épaissir les mordants et les couleurs ; 3° enfin pour donner l'apprêt convenable aux tissus blancs, teints ou imprimés.

Dans toutes ces circonstances, le fabricant doit s'attacher à prévenir, au moyen d'un agent convenablement choisi, la décomposition de l'empois ; il y parviendra à l'aide, soit de l'alun, soit des composés salins zincique et cuivrique. Mais quand les matières amylacées sont appelées à épaissir les mordants ou les couleurs, il faut en outre prévoir l'influence chimique qui peut s'exercer entre elles et les principes constituants de la couleur. Celle-ci est-elle alcaline et renferme-t-elle en outre en dissolution un oxide métallique proprement dit, aucune des matières dont nous nous occupons ne pourra être utilisée. Renferme-t-elle un oxide terreux, l'alumine par exemple, il faudra renoncer à la farine, à l'amidon et à la fécule, parce que les téguments de ces divers granules se gonflent, se tuméfient, et produisent avec les liqueurs alcalines une espèce de pâte courte, impropre à l'impression. On emploiera, au contraire, avec succès l'amidon ou la fécule torréfiée et la dextrine, attendu que les téguments de ces granules ont été détruits durant leur torréfaction, et que d'ailleurs l'oxide aluminique ne forme pas avec la dextrine un composé insoluble. La couleur a-t-elle une réaction acide prononcée, on ne pourra que difficilement se servir de l'amidon et de la fécule, à cause de l'influence que les acides exercent sur l'empois. Enfin, si la couleur renferme des substances salines ou astringentes, il est encore important de prévenir l'effet que ces matières exerceraient sur la dextrine.

On se sert aussi des matières amylacées pour incorporer des corps gras dans les couleurs, pour déceler la présence de l'iode dans toutes les dissolutions où il existe à l'état de liberté. Enfin le son des farines est employé dans le débouillissage, dans le garançage et dans quelques autres bains de teinture. (Voyez ces différentes parties.)

*Sucre.*

| | Anhydre | Cristallisé |
|---|---|---|
| Formule. . . . . | $C^6 H^{10} O^5$ | $C^{12} H^{20} O^{10} + Aq$ |
| Equivalent. . . . | 1021,0 | 2154, 494 |

§ 312. On appelle sucre toute substance douée d'une saveur plus ou moins douce, qui a la propriété, lorsqu'elle est mise en contact avec la levûre de bière dans des conditions de température convenables, de subir la fermentation alcoolique, c'est-à-dire de se transformer en alcool et en acide carbonique. On distingue plusieurs espèces de sucres : l'une, qui a pour type le *sucre de canne*, cristallise régulièrement et dévie les plans de polarisation vers la droite, puis vers la gauche, si l'on vient à la traiter par les acides; l'autre, le *sucre de certains fruits*, qui a pour type le *sucre de raisin*, cristallise sous forme de champignon et dévie les plans de polarisation vers la gauche, avant de passer à l'état solide; une troisième enfin, le *sucre d'amidon*, qui dévie constamment vers la droite les plans de polarisation, et avec une intensité moindre que le sucre de canne. MM. Dumas et Payen désignent cette dernière sous le nom de *glucose*.

Parmi les propriétés du sucre, il y en a deux qui doivent particulièrement éveiller l'attention du fabricant : c'est, d'une part, celle qu'il a de former avec les dissolutions salines des combinaisons complexes dans lesquelles les oxides se trouvent masqués, comme nous l'avons déjà constaté à l'occasion de l'acide tartrique, ce qui fait que ce principe immédiat ne peut jamais être qu'un mauvais épaississant. Un mordant d'alumine, par exemple, épaissi avec le sucre et imprimé sur calicot, ne se

fixe qu'en petite quantité sur ce tissu, tandis que, toutes circonstances égales d'ailleurs, le même mordant, épaissi avec la gomme ou avec l'amidon, le sature complétement d'oxide aluminique. On doit donc repousser comme épaississant non seulement le sucre, mais encore toutes les préparations féculacées qui pourraient en renfermer quelque quantité notable.

D'autre part, le sucre, en présence des sels, et surtout des sels alcalins, est un agent réducteur ou désoxidant des plus énergiques; en contact avec les sels cuivriques, il ramène ceux-ci à l'état d'oxide cuivreux ou de cuivre métallique, suivant la nature de l'acide, et d'après cet exemple, il est facile de comprendre ce qui arriverait si le sucre se trouvait en présence de dissolutions salines dont les oxides seraient plus réductibles que l'oxide cuivrique.

Le sucre en contact avec la potasse et l'indigo non seulement réduit et blanchit ce dernier, mais encore le fait passer à un état où sa molécule étant dénaturée, il n'est plus possible de l'utiliser comme matière colorante. (Voy. *Bleu d'application solide*.)

§ 313. **Applications.** Jusqu'ici le sucre n'a été employé dans les fabriques de toiles peintes que dans des circonstances fort rares, et seulement pour l'épaississement de certaines couleurs. L'acétate triplombique qui cède son excès d'oxide à la gomme, à la fécule, à la colle, enfin à toutes les substances organiques, à l'exception du sucre, ne peut être épaissi qu'avec celui-ci; il en est de même de l'oxide stanneux en dissolution dans la potasse et dans la soude.

*Gomme.*

| | |
|---|---|
| Formule. . . . . . . | $C^{12}$ $H^{22}$ $O^{11}$ |
| Equivalent. . . . . . | 2154 50 |

§ 314. Sous le nom générique de gomme, les chimistes ont réuni plusieurs substances distinctes qui possèdent un certain nombre de caractères qui leur sont communs, mais qui ne se manifestent pas avec le même degré d'intensité.

La gomme est peu sapide, se dissout dans l'eau froide ou s'y gonfle simplement, selon son espèce, en absorbant une grande quantité de ce véhicule. Elle est insoluble dans l'alcool; attaquée par l'acide nitrique, elle donne naissance à une certaine quantité d'acide mucique; traitée à chaud par l'acide sulfurique étendu, elle se transforme en sucre avec une extrême difficulté; mise en contact avec le ferment, elle n'éprouve pas la fermentation alcoolique. La dextrine ou gomme d'amidon possède la plupart des caractères de la gomme; mais ce qui l'en distingue essentiellement, c'est que, traitée par l'acide nitrique, elle ne forme pas, comme cette dernière, de l'acide mucique, et ne dévie pas vers la gauche les plans de polarisation, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Dans le commerce, on donne le nom de gommes à des produits qui, différant essentiellement entre eux par leur composition, ne doivent pas être confondus.

Parmi les gommes proprement dites on distingue les gommes *arabique*, *sénégal*, *adraganthe*, *bassora*, et enfin celle du pays. On appelle aussi gomme *copale*, gomme *élémi*, de véritables résines; *gomme élastique* un corps d'une nature chimique toute particulière, et enfin *gomme-gutte* et *gomme ammoniaque* des substances qui sont de nature complexe, puisqu'on peut en retirer à la fois de la gomme et de la résine, ce qui les a fait appeler *gommes-résines*.

§ 315. La *gomme arabique* est le produit de l'exsudation naturelle du *Mimosa nilotica*, L.; *Acacia vera*, F. On en distingue deux variétés : l'une, en petits morceaux blancs, extrêmement secs et friables, est connue sous le nom de *gomme turique;* l'autre, en morceaux lisses, plus volumineux, est appelée gomme *gedda*.

La gomme *sénégal* est le produit de l'exsudation du *Mimosa senegalensis*, L.; *Acacia senegalensis*, Vil. On la trouve dans le commerce tantôt *en sortes*, tantôt *choisie*. *En sortes*, c'est-à-dire dans l'état où elle nous a été expédiée du Sénégal, elle

est en morceaux de formes variées, mais généralement arrondies, la plupart ne dépassant pas en grosseur une petite noix, quoique parfois il s'en trouve de plus volumineux qu'on appelle marrons et qui sont de véritables agglomérats, et d'une couleur qui varie depuis le blanc pur au brun rougeâtre, avec toutes les teintes intermédiaires. Cette gomme renferme ordinairement des fragments d'une gomme-résine appelée *bdelium*. *Choisie*, elle est divisée en plusieurs variétés : la *gomme blanche*, la *gomme blonde*, la *gomme brune*, etc.

Au point de vue chimique, il serait bien difficile d'assigner à la gomme *arabique* d'autres caractères que ceux que possède la gomme du Sénégal; il est même certain que ce que l'on vend aujourd'hui sous le nom de gomme *arabique* n'est autre chose que de la gomme du *Sénégal* choisie : nous nous trouvons donc ainsi conduit à confondre l'étude des propriétés et des applications de ces deux gommes

Selon M. Guérin, ces gommes seraient essentiellement formées d'un principe immédiat qu'il nomme *arabine*, et qui serait accompagné d'un acide libre et d'une certaine quantité d'oxides calcique, magnésique et ferrique, estimée par M. Vauquelin de 2,5 à 3,8. Si l'opinion de M. Guérin était fondée, une solution de gomme arabique pourrait être considérée, abstraction faite de l'acide libre et des oxides, comme une solution d'*arabine* pure ; or, c'est ce que nous ne pouvons admettre. Nous sommes au contraire porté à considérer la gomme comme une matière complexe, et voici sur quoi se fonde notre manière de voir. Lavée à plusieurs reprises à l'eau froide, la gomme, abandonnant toutes les saletés qui existent à sa surface, devient transparente et susceptible de s'y dissoudre, sans donner à sa solution l'aspect opalin qu'elle présente toujours lorsqu'elle est faite d'une gomme qui n'a pas été préalablement purifiée. Si à cette solution transparente on ajoute de l'acide sulfurique pur, la liqueur ne tarde pas à se troubler; il s'y forme un dépôt qui se compose en partie de sulfate calcique reconnaissable par

ses propriétés physiques et chimiques, et en partie d'une matière *organique floconneuse*, insoluble dans les acides faibles, mais qui se dissout ou plutôt se dissémine dans l'eau, en lui donnant un aspect muqueux ou gélatineux. A mesure que ce dépôt se produit, la gomme éprouve de notables changements dans sa constitution moléculaire. Sa solution, qui déviait d'abord vers la gauche et avec une certaine intensité les rayons de lumière polarisée, finit par les dévier peu à peu vers la droite. Ainsi son pouvoir rotatoire commence par diminuer dans le sens primitif gauche, devient bientôt nul, et passe enfin vers la droite, en augmentant d'intensité jusqu'à un point déterminé où il reste constant. Ces transformations, qui, à froid, se font d'une manière lente, ont lieu en peu d'instants quand, ainsi que nous l'avons fait avec M. Biot, on porte à l'ébullition un mélange de 8 parties de gomme, 17 à 18 parties d'eau, et 2 parties d'acide sulfurique. On sépare par une filtration la matière gélatineuse du sulfate calcique, et ajoutant à la liqueur une quantité convenable d'alcool, on y détermine un abondant précipité floconneux qui jouit des propriétés fondamentales de la gomme, et qui n'en diffère réellement que parce qu'il dévie les plans de polarisation vers la droite, ce qui nous a portés à lui donner le nom de *gummi-dextrine*.

Les modifications que subit la gomme sous l'influence de l'acide sulfurique affaibli, elle les éprouve encore lorsqu'en dissolution dans l'eau, elle est abandonnée à elle-même, à un certain degré de chaleur. Dans cette circonstance, elle ne tarde pas à subir une sorte de fermentation qui trouble sa solution en mettant en liberté la matière floconneuse que nous venons de signaler, et à mesure que ce changement a lieu, son pouvoir rotatoire passe insensiblement de la gauche vers la droite.

Si la gomme ne renfermait qu'un principe immédiat, l'*arabine*, elle ne subirait pas ces modifications d'une manière spontanée. Enfin, une solution de gomme n'est pas seulement modifiée par la fermentation et par les acides, elle l'est encore par

les dissolutions salines à réactions acides, par celles du sulfate et du chlorure ferrique, par exemple, qui en précipitent aussi la partie gélatineuse, en combinaison avec l'oxide ferrique. Le chlore déplace et altère cette même substance gélatineuse.

Une gomme arabique de bonne qualité doit se dissoudre dans l'eau en toutes proportions, sans jamais avoir l'aspect gélatineux. Une gomme dont certaines portions, au lieu de se dissoudre dans l'eau, ne feraient que s'y tuméfier et s'y gonfler en absorbant de ce liquide, renfermerait de la gomme du pays ou une gomme analogue, et il faudrait la rejeter en raison des graves inconvénients qu'en présenterait l'usage.

La gomme du commerce, desséchée dans le vide, peut perdre de 16 à 20 p. 0/0 d'eau. Cette différence provient tant de la grosseur de ses fragments que du temps qui s'est écoulé depuis sa récolte.

La gomme arabique, insoluble dans l'alcool, est complétement précipitée par ce dernier de sa solution aqueuse; elle en est aussi précipitée par l'acétate triplombique et par le nitrate mercureux; enfin, suivant qu'une solution gommeuse est plus ou moins étendue, elle est ou non troublée par un grand nombre de dissolutions salines. (Voyez article *Épaississage.*)

Du reste, comme toutes les matières organiques fixes, la gomme arabique jouit, mais à un faible degré, de la faculté de masquer les oxides; en sa présence, une dissolution de nitrate bismuthique cesse d'être précipitée par l'eau.

§ 316. **Applications.** On emploie ordinairement la gomme sénégal pour épaissir les couleurs; elle a sur l'amidon l'avantage de pouvoir être utilisée à froid et pour des impressions délicates qu'on tenterait avec moins de chances de succès à l'aide du premier de ces épaississants.

Au moyen de la gomme, on peut aussi incorporer des corps gras dans des couleurs aqueuses; elle entre enfin dans la composition des apprêts, et particulièrement de ceux des tissus de soie.

*Gomme adraganthe.*

§ 317. Cette gomme est le produit de l'exsudation spontanée de deux arbrisseaux de l'Asie-Mineure, l'*Astragalus verus* et l'*Astragalus gummifera*. Elle se présente toujours sous forme de filets ou plutôt de lanières contournées en spirales, opaques ou légèrement translucides ; traitée par l'eau, elle ne s'y dissout pas, mais en absorbe une quantité considérable et forme avec elle un mucilage très consistant. On ne peut mieux juger de la bonne qualité d'une gomme adraganthe qu'en évaluant la quantité d'eau que s'approprie un poids donné de cette gomme, un gramme, par exemple, qu'on plonge dans l'eau froide.

D'après M. Guérin, la gomme adraganthe renfermerait :

| | |
|---|---|
| *Arabine* ou substance analogue à celle qui se trouve dans la gomme arabique et dans celle du Sénégal . . . . | 53,7 |
| Bassorine. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 31,1 |
| Eau . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 11,8 |
| Cendres. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 3,4 |

De même que les substances amylacées, le mucilage de la gomme adraganthe bleuit par l'iode ; il doit cette propriété à sa partie insoluble, c'est-à-dire à la bassorine.

§ 318. **Applications**. La gomme adraganthe sert à épaissir les mordants et les couleurs ; à cet effet, on l'emploie tantôt en mucilage, que l'on délaie dans les mordants ou couleurs, tantôt sèche et pulvérisée. Dans ce dernier état, la gomme doit être mélangée aux liquides avec certaines précautions, ou elle se met en grumeaux, que l'on ne peut plus délayer qu'avec une extrême difficulté. (Voyez *Épaississage des couleurs*.)

*Gomme bassora.*

§ 319. La gomme *bassora*, celle qui, d'après M. Guérin, se rapproche le plus de la gomme adraganthe, aurait la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Bassorine | 61,90 |
| Arabine | 11,20 |
| Eau | 21,50 |
| Cendres | 5,40 |

Elle est sans application dans l'art d'imprimer les tissus.

*Gomme du pays.*

§ 320. La gomme du pays n'est que le produit de l'exsudation de certains arbres indigènes, et particulièrement du pêcher, de l'abricotier et du cerisier. M. Guérin prétend qu'elle contient un autre principe immédiat que les gommes dont nous venons de parler, qu'elle est essentiellement formée de *cérasine*, substance qui jouirait de la propriété de se gonfler dans l'eau, en donnant à celle-ci beaucoup de viscosité. Enfin, d'après ce chimiste, la *cérasine*, chauffée en présence de l'eau, se transformerait en *arabine*. Nous ne sommes jamais, quant à nous, parvenu à opérer cette transformation. Cette divergence dans nos résultats tiendrait-elle à ce que nous n'aurions pas opéré sur des produits de même origine?

Indépendamment de ces gommes, il existe encore dans les racines, dans les tiges, dans les feuilles et dans les semences des végétaux, des matières gommeuses généralement désignées sous le nom générique de *mucilage*, et qu'on retire plus particulièrement de la *graine de lin*, du *coing*, de la *guimauve*, etc.

En traitant des épaississants en général, nous dirons pourquoi ils ne peuvent remplacer avec avantage ni les gommes ni les fécules.

*Ligneux.*

§ 321. Sous ce nom les chimistes ont désigné jusque dans ces derniers temps la partie essentielle de la fibre de tous les végétaux, dégagée ou séparée, par des traitements convenables.

des substances étrangères organiques et inorganiques qui l'accompagnent. En traitant et successivement à chaud la sciure de plusieurs espèces de bois par l'éther, par l'alcool, par certains acides, par des alcalis faibles, et enfin par l'eau pure ou par l'eau ordinaire, MM. Gay-Lussac et Thénard ont obtenu un produit identique quant à la manière dont il se comporte avec les principaux agents chimiques, mais dont la composition a été représentée par 51,5 à 52 p. 0/0 de charbon et 47 à 48,5 p. 0/0 d'eau.

Ces différences trouvées dans la composition du ligneux provenaient de ce que les traitements auxquels il avait été soumis n'avaient pas suffi pour en enlever toutes les matières étrangères. Rien ne le prouve mieux que l'analyse qu'on a faite postérieurement de l'écorce du bouleau, organe dans lequel on rencontre principalement les corps résineux. On la prétendait d'abord formée de 62 p. 0/0 de charbon et de 35,12 d'hydrogène et d'oxigène dans les proportions nécessaires pour former l'eau, plus 2,88 d'hydrogène en excès, et après avoir été mieux épurée, elle n'a plus fourni à l'analyse que 49 p. 0/0 de carbone et 51 d'hydrogène et d'oxigène, dans le rapport où ces deux corps constituent l'eau.

Dans un mémoire présenté à l'Académie en 1833, nous traitions des modifications du sucre et de la fécule, et nous disions : *On peut prévoir la part que prendra la dextrine dans la formation de la jeune plante ; car nous avons observé, M. Biot et moi, que, dans certaines circonstances, la dextrine pouvait devenir insoluble dans l'eau sans changer de nature. Ne serait-ce donc pas d'une manière analogue qu'elle contribuerait à l'accroissement du végétal !*

Ce que nous présentions alors sous forme de considérations, M. Payen l'a introduit plus tard dans la science comme une vérité acquise, en démontrant que la charpente de toutes les plantes, depuis les plus imparfaites jusqu'aux plus parfaites, est formée de cellules dont la matière, d'une composition inva-

riable, se confond avec celle de la dextrine, et renferme, comme cette dernière :

44,8 de carbonne.
6,2 d'hydrogène,
50 d'oxigène.

C'est à cette matière solide, dont la pesanteur est de 1,525, que M. Payen a donné le nom de *cellulose;* elle est incolore, diaphane, insoluble dans l'eau froide, dans l'acide acétique concentré, dans l'alcool, dans l'éther et dans les huiles grasses et essentielles ; traitée par l'eau bouillante ou par des solutions alcalines ou acides étendues, elle peut, selon l'état d'agrégation de ses molécules, résister plus ou moins à l'action de ces agents.

D'après M. Payen, les cavités de cette cellulose seraient remplies d'une matière *incrustante* dont la composition varierait non seulement avec les diverses espèces de bois, mais aussi, dans la même espèce, avec l'âge du bois et avec la nature du terrain où il a été cultivé. C'est à la présence de cette matière qu'il faut attribuer les différences que l'on observe dans la composition des ligneux et les difficultés que l'on rencontre lorsqu'on cherche à dégager la cellulose des substances étrangères qui l'accompagnent par des véhicules divers. Comme la fibre textile du lin, du chanvre et du coton, n'est autre chose que du ligneux ou de la cellulose exempte de matière incrustante, nous allons parler de la manière dont elle se comporte en présence des principaux agents employés soit pour la blanchir, soit pour la teindre, afin d'être à même de discuter, quand il en sera temps, la valeur des procédés appliqués à ces deux genres d'opération.

§ 322. Le ligneux pur se conserve pendant assez longtemps au contact de l'air ; mais, à l'air humide, il s'altère plus facilement, et en éprouvant d'abord une espèce de désorganisation qui a pour résultat la désagrégation, puis la décomposition de la *cellulose*.

Le chlore, le brome et l'iode en dissolutions étendues n'al-

tèrent que faiblement le ligneux ; mais, libres ou en dissolutions concentrées, ces mêmes corps le détruisent promptement, surtout sous l'influence de la lumière. Non seulement ils réagissent sur le ligneux tantôt comme agents déshydrogénants, par leur tendance à s'unir avec l'hydrogène, tantôt comme agents oxidants, en provoquant la décomposition de l'eau, mais ils peuvent aussi altérer le ligneux, en raison de l'influence acide du chloride, du bromide, de l'iodide hydriques qui prennent naissance, aux dépens de l'hydrogène, soit du ligneux, soit de l'eau décomposée.

Le ligneux est encore fortement attaqué quand il est en présence du chlore, du brome, de l'iode et d'une base énergique hydratée ou carbonatée; c'est ainsi que, sous la double influence du chlore, des hydrates et des carbonates potassique et sodique, il est détruit par l'action oxidante de ce mélange.

Les acides faibles se comportent avec le ligneux autrement que les acides concentrés. Ainsi 100 parties de ligneux triturées à froid dans un mortier avec 140 parties d'acide sulfurique concentré, sont bientôt entièrement modifiées, pourvu qu'on ait la précaution d'incorporer goutte à goutte l'acide au liquide, car d'insoluble qu'il était dans l'eau avant d'être ainsi traité, le ligneux y devient complétement soluble et possède dans ce nouvel état les principaux caractères de la dextrine, déviant comme elle vers la droite les plans de polarisation de la lumière et se transformant en sucre (glucose) par l'action simultanée de l'acide et de la chaleur (Braconnot, Biot et Persoz). Au contraire, le même acide étendu peut être mis en contact avec le ligneux sans lui faire subir d'altération notable, pourvu que ce contact ne soit pas trop prolongé et que l'acide ne se trouve pas dans des conditions à se concentrer par l'effet de la dessiccation du ligneux; autrement celui-ci passe à l'état de désagrégation, devient pulvérulent, et acquiert la propriété de se gonfler et même de se dissoudre dans l'eau chaude.

Les autres acides, à l'intensité près, agissent de la même

manière, ainsi que les composés salins à réactions fortement acides.

L'acide nitrique concentré et fumant agit sur le ligneux comme sur l'amidon, c'est-à-dire qu'en lui cédant un équivalent d'oxigène il brûle un équivalent de l'hydrogène de ce corps par son radical, et forme avec lui la xyloïdine. Étendu d'eau et à froid, il se comporte avec le ligneux à la manière des autres acides affaiblis ; à chaud, il l'attaque, agit ensuite sur lui comme agent oxidant, et le transforme en acide oxalique.

L'acide chromique étendu ou à l'état de bi-chromate (état dans lequel son action n'est plus aussi énergique) peut se trouver en contact avec le ligneux sans lui faire subir d'altération appréciable, pourvu que le contact n'ait pas lieu en présence de la lumière solaire, car, sous l'influence de cet agent physique, le ligneux est fortement attaqué : nous en avons vu qui, après avoir subi pendant quelques jours une telle influence, était devenu complétement soluble dans l'eau.

§ 323. Les alcalis, la chaux, la potasse, la soude, les carbonates potassique et sodique en contact avec le ligneux agissent différemment sur ce principe immédiat, suivant qu'ils sont concentrés ou étendus, carbonatés ou caustiques, à l'abri ou au contact de l'air. Les alcalis caustiques en dissolution étendue, de même que les alcalis carbonatés en dissolution concentrée, n'ont en général qu'une action très faible sur le ligneux, qu'ils n'altèrent pas sensiblement ; mais ce dernier est au contraire fortement contracté par les alcalis caustiques et concentrés. Pour s'en convaincre, il suffit de verser sur une toile quelconque quelques gouttes de potasse ou de soude en solution concentrée ; on verra le tissu se crisper par suite du retrait qu'éprouve la fibre sur le point où elle a été touchée par les alcalis. A une température élevée, et seulement avec le concours de leur eau d'hydratation, les alcalis déterminent l'oxidation du ligneux ; alors, si celui-ci est en excès, on obtient de l'ulmine (Braconnot) ; quand c'est l'alcali qui domine, il y a formation,

selon que la température est portée au moins à 400° ou ne dépasse pas 280°, dans le premier cas, de carbonate potassique et d'hydrogène; dans le second, d'oxalate potassique et d'hydrogène provenant, comme dans l'exemple précédent, de l'eau décomposée dont l'oxigène a été employé à oxider le ligneux.

De tous les phénomènes qui résultent du contact des alcalis avec la fibre textile végétale, le plus intéressant pour le fabricant est sans contredit celui que présente l'action de la chaux sur le ligneux. La chaux a cela de remarquable qu'elle peut se trouver en quantité considérable en présence du ligneux sans l'altérer d'une manière notable, tant qu'ils sont tous deux à l'abri du contact de l'air; mais un tissu imprégné de ces corps qui serait exposé à l'air serait incontinent brûlé. M. Édouard Schwartz rapporte à ce sujet une expérience qu'il a faite, et qui explique pourquoi tant de fabricants ont eu à se repentir d'avoir appliqué la chaux au blanchiment des toiles. Ce chimiste ayant chauffé un vase à moitié rempli de lait de chaux, y suspendit pendant quelques heures une bande de toile, dont la moitié seulement était immergée. Au bout de ce temps, cette bande de toile, retirée et lavée, se trouva complétement brûlée à l'endroit où elle avait été à la fois en contact avec l'air et avec la chaux, tandis que la partie plongée dans le lait de chaux, et par conséquent à l'abri du contact de l'air, n'avait éprouvé aucun dommage.

C'est ici le lieu de faire connaître les observations que ce fabricant distingué a publiées sur les altérations qu'éprouve le ligneux en présence des oxides métalliques avides d'oxigène et en état d'oxidation. Il prétend que les oxides ferreux et manganeux qu'on dépose sur les tissus végétaux, et qu'on y oxide en vue d'obtenir l'oxide ferrique et le suroxide manganiques, qui sont de véritables matières colorantes, déterminent souvent l'oxidation du tissu même sur lequel ils sont appliqués, et il établit cette proposition qu'une substance, en s'oxidant, détermine aussi l'oxidation du corps en présence duquel elle se trouve

alors même qu'à l'état d'isolement ce dernier n'est pas oxidable. Les oxides manganeux et ferreux n'étant ordinairement mis en liberté sur les tissus que par l'action déplaçante d'une base alcaline (la chaux, la potasse et la soude), on comprend qu'il existe une certaine relation entre l'altération qu'éprouve le ligneux en contact avec la chaux et l'air et celle qu'il subit par les alcalis sous l'influence d'oxides métalliques qui sont en état d'oxidation.

Par la plupart de ses caractères chimiques, par sa composition, par la manière dont il se comporte en présence des hydrates ainsi que des acides sulfurique et nitrique, le ligneux peut en quelque sorte se confondre avec l'amidon : aussi M. Payen considère-t-il ces deux corps comme étant d'une nature identique et ne différant que par l'état physique qui résulte pour l'un d'eux de la métamorphose qu'il a subie. Cependant une propriété que possède le ligneux établit, selon nous, entre ces deux corps une ligne de démarcation bien tranchée. En effet, en contact avec certains sels, le ligneux attire à lui les oxides qui leur servent de base, s'en empare, s'en sature, se les approprie enfin au point de former corps avec eux, et c'est en vertu de cette propriété qu'on parvient à faire adhérer les oxides ferrique et aluminique à la fibre textile du coton, du lin, du chanvre, et à donner à celle-ci le pouvoir d'attirer à elle certaines matières colorantes qui ne peuvent s'y fixer que par l'intermédiaire de ces agents : or, si cette propriété existe aussi dans l'amidon, il faut avouer que c'est à un degré bien faible, puisqu'on se sert de ce dernier pour épaissir les substances salines mêmes qui sont destinées à saturer le ligneux.

Quelques matières colorantes telles que l'indigo, le carthame et le curcuma, jouissent aussi du pouvoir d'adhérer au ligneux et de faire corps avec lui. Dans cette circonstance, comme lorsqu'il est saturé d'oxide métallique, le ligneux ne peut être remis en liberté que par l'influence énergique d'une action chimique sur l'oxide ou sur la matière colorante. Considéré sous ce

dernier rapport, le ligneux se rapproche davantage de l'amidon, qui forme aussi avec l'indigo une véritable combinaison.

§ 324. **Applications.** Le ligneux, envisagé dans les différents états où il constitue le bois, a des applications fort nombreuses, mais qui sont trop connues de tout le monde pour que nous en parlions ici. Nous l'avons étudié déjà sous le rapport de son pouvoir calorifique en traitant du charbon et de l'hydrogène; nous nous bornerons donc à dire qu'il constitue la fibre textile des tissus de coton, de chanvre, de lin, de formium tenax, etc.

En traitant du blanchiment, nous examinerons en détail tout ce qui a rapport à ces ligneux.

### *Albumine.*

§ 325. Ce principe immédiat est très répandu dans l'économie animale; car, associé à certains sels et dissous dans une plus ou moins grande quantité d'eau, il forme la base du blanc d'œuf, du sérum du sang et de beaucoup d'autres sérosités animales. L'albumine se retrouve aussi dans tous les organes des végétaux, notamment dans les semences, et en plus grande quantité dans celles des graminées et des légumineuses; dans ces dernières elle est toujours accompagnée de *gluten*. Quelle que soit d'ailleurs son origine, elle possède invariablement les mêmes caractères et la même composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| C. . . . . . . . . | 54,84 | ou 400 | at. de carbone. |
| Hy. . . . . . . . | 7,09 | 620 | — d'hydrogène. |
| N. . . . . . . . . | 15,83 | 100 | — de nitrogène. |
| O. . . . . . . . . | 21,23 | 120 | — d'oxigène. |
| P. . . . . . . . . | 0,33 | 1 | — de phosphore. |
| S. . . . . . . . . | 0,68 | 2 | — de soufre. |

On distingue deux espèces d'albumine : l'*albumine coagulée*, qui est sans application à l'art qui nous occupe, et l'albumine non *coagulée*. Sous ces deux états elle offre des propriétés tellement distinctes les unes des autres que, si ce n'était l'identité de la composition, on serait tenté de les considérer comme

deux corps très différents. Dans le second, telle qu'elle existe dans le blanc d'œuf, dans le sérum du sang, etc., elle est soluble dans l'eau et donne à ce liquide de la viscosité.—Sa dissolution abandonnée à une évaporation spontanée se dessèche et forme une couche plus ou moins épaisse et transparente, ayant l'aspect d'un vernis. L'albumine ainsi desséchée peut être dissoute et desséchée de nouveau autant de fois que l'on veut sans rien perdre de ses propriétés, pourvu qu'on en fasse l'évaporation dans le vide ou à une température au-dessous de 50°, car à une chaleur plus élevée, elle deviendrait complétement insoluble dans l'eau.

Du reste, l'albumine se comporte bien différemment sous l'influence de la chaleur, suivant qu'elle est anhydre ou que, si elle a été dissoute dans l'eau, la solution est plus ou moins étendue; anhydre, elle supporte une température de 100 degrés sans subir de modification; en dissolution et au degré de concentration où elle se trouve dans le blanc d'œuf, elle se trouble à 55° et se coagule à 60 ou 61; dissoute dans un peu plus d'eau, elle ne se trouble qu'à 70 ou 72° et ne se coagule qu'à 75°.—Enfin, délayée dans une grande quantité de ce véhicule, elle ne se coagule qu'à la température de 95 à 100°.

Il est à remarquer que, dans toutes ces circonstances, on peut retarder la coagulation de l'albumine par l'addition d'un alcali.

C'est ici le cas de faire remarquer que la chaleur n'est pas le seul agent qui puisse faire subir à ce corps cette modification isomérique. L'alcool exerce sur lui la même action; il le coagule et le rend insoluble. D'autre part, le chlore, le brome et l'iode et la plupart des acides énergiques troublent une solution albumineuse et forment avec l'albumine des combinaisons qui sont tantôt complétement insolubles, ce qui arrive quand on emploie les acides nitrique et tannique, et tantôt insolubles en partie seulement, mais plus ou moins, suivant la quantité et la nature de l'acide employé. L'albumine n'est pas troublée par les acides acétique et phosphorique; mais elle en est cependant une modi-

fication ; car, si on les sature par un alcali, elle se sépare sous forme de coagulum

Quel que soit du reste l'état dans lequel se trouve l'albumine, elle se combine toujours avec les oxides alcalins qui sont solubles, et forme avec eux des combinaisons solubles aussi, dans lesquelles les propriétés alcalines de ces bases disparaissent quand l'albumine est en excès. Les autres oxides, quoique insolubles. se dissolvent néanmoins dans une solution albumineuse ; c'est ainsi que du sérum du sang ou du blanc d'œuf mis en contact avec l'oxide ferreux donne une dissolution verdâtre, avec l'oxide ferrique une dissolution rouille, et avec l'oxide cuivrique une dissolution bleue. Les composés qui résultent de cette union sont d'un ordre tout particulier : les oxides ne peuvent plus y être décelés par les réactifs qui leur sont propres ; ils y sont masqués plus encore que dans leurs combinaisons avec l'acide tartrique, avec le sucre, etc.

La manière dont se comporte l'albumine en présence des acides et des oxides prouve qu'elle est capable de jouer à la fois le rôle d'acide et celui d'oxide, et qu'elle ne peut être en présence du plus grand nombre des sels sans exercer une action sur eux. — En effet, à l'exception des sels dont les métaux décomposent l'eau à une basse température ; il n'en est presque pas dont les dissolutions salines ne soient décomposées par une solution d'albumine qui, se combinant simultanément avec l'acide et la base du sel, forme des précipités floconneux, différemment colorés, et dont la plupart jouissent de la propriété de se dissoudre dans un excès de dissolution albumineuse ou métallique.

Le fabricant ne saurait trop étudier l'action de l'albumine sur les acides, sur les oxides et sur les sels, puisque c'est à cette action que se rattachent les principaux phénomènes de l'opération du bousage, une des plus importantes de la fabrication.

§ 326. **Applications.** L'albumine est toujours employée brute, mais dans des états plus ou moins purs. Telle qu'elle existe dans

le blanc d'œuf, elle constitue un véritable vernis, propre à rendre adhérentes au tissu les couleurs insolubles qu'on y superpose, comme le charbon, le bleu d'outre-mer, les oxides ferrique et chromique, toutes les laques, en un mot, qu'on délaie avec le blanc d'œuf avant d'en faire l'application. Il suffit alors de chauffer la toile pour que l'albumine, en se coagulant, fasse perdre à la couleur à laquelle elle est associée le pouvoir de se dissoudre dans l'eau. Pour produire le même genre de fabrication, on remplace souvent le blanc d'œuf par le gluten, corps membraneux que l'on obtient en malaxant sous un petit filet d'eau une pâte fraîche de farine de froment qui renferme de l'albumine végétale. Comme le gluten est soluble dans l'alcool, dans les acides étendus et dans les alcalis, on se sert indistinctement de l'un ou de l'autre de ces liquides pour en former des vernis destinés à épaissir et à fixer les couleurs. (Voyez *Couleurs d'application.*)

L'albumine, telle qu'elle se trouve dans le sérum du sang et mélangée avec l'hématosine, entre dans la préparation de plusieurs teintures et plus particulièrement du rouge turc. (Voyez *Teinture en rouge d'Andrinople.*) Telle qu'elle se trouve dans le son des farines et dans la bouse de vache, c'est-à-dire très impure, elle sert au bousage et au dégorgement des tissus sur lesquels sont imprimés des mordants, des rongeants, enfin des composés dont la totalité ou une partie seulement doivent être enlevés par l'eau. (Voyez *Bousage et passage en son.*)

*Gélatine ou colle-forte.*

Formule . . . $C^{13} H^{20} N^{4} O^{5}$

Équivalent. . . . 1972,54

§ 327. Cette substance se vend dans le commerce à l'état de gelée ou sèche et en plaques de dimensions et de couleurs différentes. Sous le premier de ces états, elle prend les noms de colle verte, colle de baquet, colle de peaux et colle de lapin. Sous le second elle constitue les différentes colles-fortes ou colles d'os, dites de Cologne, de Flandre, etc. Les unes comme les

autres résultent du traitement que l'on fait subir aux peaux, aux cartilages, aux tendons et aponévroses ainsi qu'aux os, qui renferment de la gélatine. La colle de poisson est aussi une gélatine, mais plus pure; elle n'a subi aucune espèce de traitement; elle est retirée directement de la vessie natatoire de différentes espèces de poissons, notamment de celle de l'esturgeon, dont la colle est la plus estimée.

Mise en contact avec l'eau froide, la gélatine se ramollit et se gonfle considérablement en s'assimilant ce liquide. Suivant l'opinion de plusieurs personnes expérimentées, la qualité d'une colle-forte serait en relation avec la quantité d'eau qu'elle s'approprie dans un temps donné. La gélatine, traitée par l'eau bouillante et maintenue en ébullition pendant un certain temps, se dissout, et la liqueur se prend en gelée par le refroidissement, pourvu que sur 100 parties d'eau il y en ait 2 de gélatine. Cette gelée, conservée à l'air et à une température de 15 à 20°, ne tarde pas à aigrir, à se liquéfier et enfin à subir une fermentation putride.

L'alcool ne dissout pas la gélatine : aussi, quand il est concentré, précipite-t-il une dissolution gélatineuse en s'emparant de l'eau qu'elle contient. Pure et abandonnée à l'air, la gélatine ne subit aucune altération; au contraire, mélangée à un acide, elle devient hygrométrique et attire à elle toute l'humidité de l'air.

Le chlore attaque une dissolution gélatineuse et y produit en peu d'instants un précipité floconneux composé de filaments nacrés, doués d'une grande flexibilité. — Ce composé est représenté dans sa constitution par les éléments de la gélatine, moins une portion d'hydrogène qui se trouve remplacée par le chlore. Le brome et l'iode n'exercent aucune action sur la gélatine, et de tous les acides faibles, l'acide tannique est le seul qui en trouble la solution et qui y détermine un précipité blanc-gris, abondant, complétement insoluble si l'acide tannique est en excès, et en partie soluble dans le cas contraire.

D'après Mulder, le précipité résultant de l'action qu'exerce l'acide querci-tannique sur la colle-forte serait formé de 2 équivalents acide querci-tannique + 1 éq. de colle et 2 éq. d'eau, quand l'acide querci-tannique est en excès, et de 2 éq. d'acide querci-tannique, 3 éq. de colle et 4 éq. d'eau, quand c'est la colle-forte qui domine.

Si les acides faibles ne troublent pas une solution de gélatine, quand ils sont concentrés ils lui font éprouver d'importantes modifications.—Ainsi l'acide sulfurique concentré la transforme en plusieurs produits connus sous les noms de sucre de gélatine, de leucine, etc. L'acide chromique l'oxide en donnant naissance au cyanide hydrique, et l'acide nitrique en formant avec elle les acides oxalique et malique. L'acide acétique concentré, lorsqu'il reste pendant un certain temps en contact avec la gélatine, la ramollit au point de lui faire perdre la propriété de se prendre en gelée. Au contraire, les dissolutions alcalines étendues et l'ammoniaque concentrée ne lui enlèvent pas cette propriété. Les dissolutions concentrées de potasse et de soude caustiques la ramollissent, puis la dissolvent en laissant pour résidu du phosphate calcique insoluble. L'hydrate calcique, quelle que soit la proportion dans laquelle il se trouve en présence de la gélatine, ne l'altère pas ; on remarque seulement que, sous cette influence, la chaux se dissout dans l'eau en plus grande quantité. Quoique rarement troublée par les dissolutions salines, une solution gélatineuse l'est dans certaines circonstances par les dissolutions de chlorures mercurique et stanneux, de nitrates mercureux et mercurique. On observe que les sels dont la base est de nature réductible, tels que les sels aurique, platinique et ferrique, attaquent la gélatine; mais la réduction, c'est-à-dire la réaction, se fait plus particulièrement sous une influence alcaline. Enfin la gélatine jouit de la propriété de favoriser la dissolution de beaucoup de sels insolubles, et c'est en s'appuyant de cette propriété qu'on l'emploie à dissoudre de fortes proportions de phosphate calcique.

§ 328. **Applications.** La gélatine est principalement utilisée dans les apprêts ; on s'en sert aussi pour épaissir certaines couleurs, pour teindre quelques genres fonds bleus, afin de prévenir l'altération du fond (voyez *Gros bleu* et *Fond lapis*), pour purifier des bains de teinture qui renferment du tannin en excès, (voyez *Teinture jaune*) ; enfin on l'introduit aussi dans des bains de garancine, pour mieux épuiser la matière colorante et pour l'empêcher de se porter sur les parties blanches de l'indienne.

*Soie.*

§ 329. Malgré l'intérêt et l'importance qu'offre l'étude de ce corps considéré tant sous le rapport de sa production que sous celui des opérations qu'il subit, nous resterons fidèle au plan que nous nous sommes tracé, et nous ne l'envisagerons qu'au point de vue de sa composition chimique et des modifications qu'il peut éprouver. Écrue et telle qu'on la retire du cocon, la soie est de nature assez complexe ; elle se compose de fibres soyeuses proprement dites, imprégnées des matériaux de la liqueur au sein de laquelle elle existe en dissolution avant son passage à l'état fibreux. D'après Mulder, 100 p. de soie écrue contiendraient.

| | Soie jaune. | Soie blanche |
|---|---|---|
| Fibre soyeuse. . . . . . . . . . | 53,37 | 54,04 |
| Substance analogue à la gélatine. | 20,06 | 19,08 |
| Albumine. . . . . . . . . . . . | 24,43 | 25,47 |
| Graisse ordinaire . . . . . . . . | 1,30 | 1,11 |
| Graisse d'une nature résineuse. . | 0,10 | 0,30 |
| Matière colorante . . . . . . . . | 0,05 | 0,00 |

Pour arriver à la séparation et au dosage de ces divers principes, ce chimiste a traité successivement la soie écrue, 1° par l'alcool et l'éther bouillants, afin de dissoudre en même temps la graisse et la matière colorante ; 2° par l'acide acétique concentré et bouillant, pour dissoudre l'albumine ainsi que la matière analogue à la gélatine ; 3° enfin par l'eau, pour compléter l'action de l'acide acétique. La partie qui résiste à l'action de ces

différents agents est la fibre soyeuse, censée pure, quoique après son incinération elle laisse environ 0,3 p. 0/0 de cendres. Quels que soient les procédés que l'on emploie pour la purifier, on ne peut lui enlever, sans la désorganiser, le soufre, le phosphore, le chlore, le potassium, le sodium, le calcium, le magnésium, le manganèse et le fer qui l'accompagnent et qui constituent le résidu de l'incinération de la soie. M. Mulder considère la fibre soyeuse comme étant formée de

| | | | |
|---|---|---|---|
| Carbone. . . . . | 49,271 | ou | 39 atomes. |
| Hydrogène. . . . | 6,503 | ou | 63 |
| Nitrogène . . . . | 17,018 | ou | 12 |
| Oxigène . . . . . | 27,298 | ou | 16 |

Le même chimiste, voulant établir l'équivalent de la soie, a fait des expériences en vue de déterminer combien un poids donné de fibre soyeuse pouvait absorber de gaz chloride hydrique ou de gaz ammoniac pour se saturer. Il a trouvé

que 1 équiv. de chloride hydrique était absorbé par 6096 soie
et que 1 — de gaz ammoniac. . . . . . . . . . 6095 id.

nombres très rapprochés de celui qui représente la composition élémentaire de la fibre soyeuse (6042,644).

La fibre soyeuse, insoluble dans l'éther, dans l'alcool, dans les huiles grasses et essentielles, est au contraire soluble dans l'acide sulfurique concentré. Si l'on opère à froid, la dissolution est visqueuse et d'un brun clair; à chaud, elle devient d'un beau rouge et enfin d'un brun foncé, à mesure que par l'oxidation il y a dégagement d'acide sulfureux. D'autres acides concentrés, tels que les acides phosphorique, arsénique, nitrique et chloride hydrique, la dissolvent également; les deux premiers à froid, et les deux autres à chaud. Sa dissolution dans les acides paraît devoir être attribuée au rôle basique qu'elle joue.

Les oxides alcalins concentrés dissolvent aussi la soie; mais si l'on ajoute à la dissolution de l'eau ou un acide, cette matière

azotée en est précipitée, après avoir toutefois subi de fortes modifications.

Les carbonates et bicarbonates alcalins n'altèrent pas sensiblement la soie.

Enfin, en contact avec certaines dissolutions salines, ce corps, absorbant l'oxide en partie ou en totalité, devient alors capable d'attirer à lui les matières colorantes.

§ 330. **Applications.** Seule ou associée à la laine, au lin ou au coton, la soie entre comme fibre textile dans la confection de plusieurs tissus.

*Laine.*

Formule. . . . . $C^{48} H^{39} N^{7} O^{17}$
Équivalent. . . . 7159,

§ 331. La laine est cette partie chevelue, filamenteuse, qui recouvre la peau des moutons et de quelques autres animaux, tels que les chèvres du Cachemire ou du Thibet, les castors, les autruches et les vigognes.

Les laines, indépendamment des qualités qui les distinguent suivant les différentes espèces d'animaux qui les fournissent, se divisent en deux grandes classes : 1° les *laines de toison*, qui proviennent de la tonte annuelle des animaux, 2° les *laines mortes*, qu'on n'enlève de la peau des animaux qu'après la mort de ceux-ci. L'une et l'autre portent d'abord le nom de laine surge ou de laine en suint, qu'elles perdent quand on les a débarrassées, par un lavage, de la matière grasse, odorante, qui a reçu ce dernier nom.

Vauquelin a trouvé à la laine dessuintée à peu près la même composition chimique qu'aux poils et aux cheveux, dont elle ne différerait que par la matière grasse à laquelle elle doit sa souplesse et son élasticité. La laine surge, macérée dans l'eau froide, s'y ramollit et abandonne à ce véhicule le suint qu'elle contient et qui s'y délaie en le rendant trouble, laiteux et écumeux

comme l'eau de savon. A cette première macération on fait succéder des lavages à l'eau chaude, et enfin, par une autre macération dans l'urine putréfiée, on enlève les matières qui ont résisté à l'action de l'eau. De celles dont ce dernier liquide dépouille la laine et qui constituent le suint, les unes sont solubles et les autres insolubles (Vauquelin). Parmi les premières se trouvent :

1° Une grande quantité de savon, à base potassique ;

2° Une faible proportion de carbonate potassique ;

3° Une certaine quantité d'acétate potassique ;

4° Des traces de chlorure potassique, de chaux, probablement à l'état de sulfate, et enfin d'une matière odorante d'origine animale et qu'il faut sans doute attribuer à la présence d'un acide gras volatil.

Parmi les secondes, on rencontre du carbonate calcique, du sable et de l'argile, substances qui se sont déposées mécaniquement sur la laine.

Les quantités de suint varient avec les espèces de laines et suivant l'âge des animaux qui les fournissent entre 35 et 45 p. 0/0 du poids de la laine *surge*. M. Chevreul a employé, pour faire des essais, une laine d'agneau qui, par l'opération du dessuintage, a perdu 58,8 p. 0/0.

dont 32.8 de matière soluble
et. . 26.0 de matière insoluble.

§ 332. Alors même que la laine a été débarrassée, par l'eau d'abord, puis par l'urine putréfiée, de toutes les matières qui peuvent se dissoudre dans ces liquides, elle ne peut être considérée comme principe immédiat, car en la soumettant, comme l'a fait M. Chevreul dans un digesteur distillatoire, à l'action de l'alcool et de l'éther, on parvient toujours à en séparer encore une matière grasse, que ce chimiste évalue à 17 p. 0/0 de la laine dessuintée. Cette matière, traitée aussi par l'alcool et par l'éther, se sépare en deux substances, l'une solide, appelée par

M. Chevreul *substance grasse solide de la laine;* et l'autre, liquide, qu'il désigne sous le nom de *substance fluide de la graisse.*

La première, susceptible de cristalliser en petites aiguilles, est incolore et neutre aux papiers réactifs; elle se ramollit à la température de 45°, et devient complétement fluide à 60°. — Chauffée dans les dissolutions alcalines de potasse et de soude, elle ne se saponifie pas, n'éprouve aucune altération et forme simplement une émulsion. Si l'on sature l'alcali par l'acide tartrique, la substance grasse remise en libertére reprend tous ses caractères primitifs.

La seconde ne diffère de la précédente que parce qu'elle se présente sous forme liquide à la température de 15° et qu'elle est incristallisable.

Outre les substances que la laine cède à l'eau, à l'alcool et à l'éther, elle en renferme encore d'autres qu'on ne peut que difficilement lui enlever sans la désorganiser : tel est le soufre, par exemple. M. Chevreul, auquel nous devons de nombreuses et consciencieuses observations sur cette matière première, prouve que c'est à la présence de ce corps qu'il faut attribuer :

1° L'existence du sulfure sodique dans la solution de carbonate sodique à 2° AB, maintenue à 75° en contact avec la laine, et dont la présence est mise en évidence soit par un sel plombique, qui se noircit, soit par l'acide sulfurique, qui donne lieu à un dégagement de sulfide hydrique;

2° Le dégagement du sulfide hydrique qui s'effectue toujours lorsqu'on fait bouillir de la laine en présence d'acides faibles ou d'alun en dissolution. Ce dégagement du sulfide hydrique se fait d'autant mieux que la laine a été préalablement traitée par une solution faiblement alcaline;

3° La coloration en noir que la laine éprouve lorsqu'on la fait bouillir dans une eau qui tient en dissolution une certaine quantité d'acétate plombique, ou dans toute autre dissolution qui renferme un sel plombique;

4° La coloration en noir, qui a lieu lorsqu'on plonge de la laine dans une eau alcalisée par la potasse, la soude ou la chaux, et qui tient en suspension de l'oxide plombique ;

5° La coloration en brun de la laine, lorsque celle-ci se trouve à chaud dans une eau qui tient en suspension ou en dissolution de l'oxide stanneux ou des sels ayant pour base cet oxide.

Il est à remarquer que, dans toutes les circonstances où il s'agit de mettre le soufre en évidence, on y parvient plus facilement quand la réaction s'effectue au contact d'un alcali.

Abstraction faite du soufre et des matières salines, la laine est formée de carbone, d'hydrogène, d'oxigène et de nitrogène, mais dans des proportions qui ne sont pas encore bien connues.

La laine pure est plus dense que l'eau ; elle est très hygrométrique, 100 parties de laine sèche absorbent 7,75 d'eau (Chevreul) ; elle est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, ainsi que dans les acides et dans les alcalis très affaiblis. En contact avec les acides et les oxides insolubles ou peu solubles, elle forme des combinaisons plus ou moins stables ; toutes celles qu'elle forme avec les acides solubles sont décomposées par l'eau.

§ 333. Si l'on met la laine en contact à froid avec certaines dissolutions salines, elle peut, selon la nature du sel, se combiner simplement avec ces dernières, sans les décomposer. Il résulte en effet d'expériences faites par MM. Thénard et Roard, (*Annales de chimie*, t. LIX, p. 58) qu'une solution d'alun cède à la laine de l'alun en nature, puisque, après avoir fait subir à une laine qui avait séjourné dans une telle solution 20 lavages à l'eau bouillante pour chacun desquels on prenait une quantité d'eau d'un poids 20 fois plus considérable que celui de la laine, on trouva justement le poids de l'alun primitivement employé en ajoutant celui que contenaient les eaux de lavage à celui qui était resté en dissolution.

En présence de dissolutions salines, la laine donne naissance

à des phénomènes dignes de toute l'attention du fabricant, car elle agit sur certains sels comme agent réducteur puissant : elle ne peut se trouver en contact, par exemple, avec un sel ferrique ; elle ramène aussitôt celui-ci, en partie du moins, à l'état de sel ferreux, et par cette action on peut juger de celle qu'elle exerce sur d'autres sels dont la base ou l'acide est d'une réduction beaucoup plus facile que celle de l'oxide ferrique.

La laine est désorganisée par le chlore, par le brome et par l'iode ; elle l'est encore à chaud par l'acide nitrique affaibli et par les nitrates acides qui la colorent en jaune. Traitée par l'acide nitrique du commerce, elle se colore aussitôt en jaune, se dissout en produisant un dégagement abondant de vapeur nitreuse, de nitrogène et d'acide carbonique, et la liqueur ainsi obtenue, convenablement évaporée, fournit une assez grande quantité d'acide oxalique. La laine est altérée aussi par l'acide sulfurique concentré, et il y a alors formation d'une matière grasse et bitumineuse (Braconnot).

Chauffée dans une dissolution concentrée de potasse ou de soude, la laine s'y dissout en donnant naissance à un acide azoté particulier (Chevreul et Gay-Lussac).—D'autres alcalis, la baryte, par exemple, la dissolvent également. La chaux, sans la dissoudre, agit visiblement sur elle. Rien ne le prouve mieux que les altérations constantes qu'on observe dans les laines mortes enlevées à l'aide de la chaux vive ; elles ont perdu le moelleux et le nerf que les laines dites vivantes conservent pendant si longtemps même après les lavages.

La laine, de même que la fibre ligneuse et la soie, possède à un haut degré le pouvoir de s'assimiler des oxides et des couleurs, et par conséquent se prête on ne peut mieux aux diverses opérations de la teinture ; il est cependant des circonstances où elle perd le pouvoir d'attirer à elle ces oxides ou ces matières colorantes, et, chose assez remarquable, ces circonstances sont en relation avec l'état de santé ou de maladie de l'animal qui l'a fournie.

M. Bosc a fait teindre comparativement, et dans les mêmes conditions, en bleu rouge et jaune :

1° De la laine d'un mouton mort de maladie ;

2° De la laine d'un mouton malade ;

3° De la laine d'un mouton en état de santé.

La première se teignit très mal ; la seconde ne fut que faiblement nuancée ; la troisième prit une nuance vive et bien nourrie.

§ 334. **Applications.** La laine sert à faire des tissus, tantôt seule, tantôt associée à d'autres fibres textiles.

## CHAPITRE III.

### DES CORPS GRAS ET DE LEURS DÉRIVÉS

§ 335. Nous réunirons et nous confondrons dans ce chapitre une foule de substances qui diffèrent tant par leur origine, puisque les unes sont retirées des animaux, les autres extraites de divers organes et particulièrement de la graine des végétaux, que par leurs propriétés physiques, puisque les unes sont solides et les autres liquides, mais qui néanmoins constituent, au point de vue chimique, parmi les produits du règne organique, une classe naturelle en raison des réactions auxquelles elles donnent lieu et de l'analogie des propriétés de leurs dérivés.

Toutes ces substances sont divisibles en trois groupes : les *corps gras neutres*, *les corps gras acides*, enfin *les corps de nature grasse*.

Dans le 1er groupe se rangent toutes les substances qui, possédant les caractères physiques de la graisse, jouissent en outre de la propriété de se décomposer, à chaud, en présence des alcalis et de l'eau, et de donner naissance, d'une part, à des acides gras, capables de s'unir à la base alcaline pour former avec elle un sel, d'une autre, à un composé neutre, la *glycérine* (principe doux des huiles), qui est mis en liberté.

Dans le 2e prennent place tous les acides formés durant la

saponification ou qui se rencontrent naturellement dans quelques produits du règne organique.

Le 3ᵉ comprend tous les corps qui, jouissant de la plupart des propriétés des corps gras, n'en diffèrent que parce qu'ils ne peuvent être saponifiés et sont incapables de se combiner avec les bases salifiables pour former des sels.

Les corps gras sont loin d'avoir la même consistance; les plus durs sont désignés vulgairement sous le nom de suifs : on a les suifs de *bœuf*, de *mouton*, etc.; viennent ensuite les corps qui fondent à une température plus basse, tels que le *beurre*, par exemple, qui se fait avec le lait de vache, de chèvre, de brebis, etc., et que, dans le règne végétal, on retire du *cacao*, du *coco* et de la *muscade*. — D'autres corps gras, d'une consistance molle, quelquefois même à demi fluide, portent le nom de graisse ou d'axonge, *graisse de porc*, d'*ours*, d'*oie*, etc.; d'autres enfin, liquides à la température ordinaire, sont connus sous le nom d'huiles, qu'on divise en deux classes en raison de la manière dont elles se comportent au contact de l'air, savoir, les *huiles grasses*, qui s'y rancissent comme les graisses, et les *huiles siccatives*, qui, absorbant l'oxigène, se résinifient et se durcissent comme le vernis.

Indépendamment de ces divers corps gras, qui ont tous, sous l'influence des alcalis et de l'eau, la propriété de former de la glycérine, il en est deux, le blanc de baleine ou spermacéti et la cire, qui par la saponification donnent naissance à des produits particuliers. — Le premier, tout en formant, avec le concours des bases, les acides gras ordinaires, ne produit pas de glycérine, mais une substance neutre appelée *éthal;* le second donne l'acide *margarique*. Les autres produits de la saponification ne sont pas encore bien connus.

Quoique les corps gras en général fournissent par la saponification des produits qui ont entre eux beaucoup d'analogie, il s'en faut qu'il y ait identité dans leur composition chimique. Mais comme ils sont formés pour la plupart d'au moins deux principes

immédiats qui s'y trouvent en proportions variables, on s'explique cette différence de composition. M. Chevreul, qui, le premier, a extrait des corps gras les principes immédiats qui les constituent, leur a donné les noms de *stéarine*, d'*oléine*, de *margarine*, de *butyrine*, de *phocénine*, d'*hircine*, de *cétine*, etc.

Les trois premiers sont ceux qui se rencontrent dans presque tous les corps gras ; les autres dans quelques espèces seulement. — Tous ces principes immédiats ne se comportent pas de la même manière en présence de certains véhicules, de l'éther, par exemple, et de l'essence de térébenthine. Pour les séparer, emploie des procédés en quelque sorte mécaniques, et qui consistent, soit à les faire congeler et à les soumettre ensuite à une pression entre des feuilles de papier buvard, dans le but de séparer les parties liquides de celles qui sont solides, soit à faire intervenir l'éther ou l'essence de térébenthine, afin d'augmenter la fluidité de la partie liquide et d'en rendre ainsi la matière solide plus facile à séparer.

C'est par des procédés de ce genre que M. Chevreul, d'une part, et M. Braconnot, d'une autre, ont trouvé dans les graisses ci-après :

| | Matière solide. | Fusible à | Matière liquide ou oléine. |
|---|---|---|---|
| Suif de mouton . . . . . . | 80 | 44° | 20 |
| Suif de bœuf. . . . . . . | 70 | 43° | 30 |
| Moelle de bœuf. . . . . . | 76 | 61° | 24 |
| Moelle de mouton. . . . . | 26 | 51° | 74 |
| Beurre d'hiver . . . . . . | 65 | 57° | 35 |
| Beurre d'été . . . . . . . | 40 | 57° | 60 |
| Graisse de porc. . . . . . | 30 | 45° | 62 |
| Graisse d'oie . . . . . . . | 32 | 44° | 68 |
| Graisse de canard. . . . . | 28 | 52° | 72 |
| Graisse de dindon. . . . . | 26 | 45° | 74 |
| Huile de colza. . . . . . . | 46 | 70° | 54 |
| Huile d'olive . . . . . . . | 28 | 20° | 72 |
| Huile d'amandes douces. . | 24 | 6° | 76 |

Les corps gras sont généralement peu colorés ou même in-

colores, à l'exception des huiles.—La couleur verte ou jaune de la plupart de celles-ci est due à une matière colorante qui s'y est dissoute au moment de la fabrication ou qui s'y est développée postérieurement par l'altération de quelques principes qu'elles tenaient en dissolution.

Les graisses, dans leur état normal, sont très peu sapides et sans odeur. Au contraire, quand elles ont subi un commencement d'altération qui y provoque ordinairement la formation d'un ou de plusieurs acides gras, âcres et volatils, elles contractent une saveur et une odeur plus ou moins désagréables.

La densité des corps gras, toujours inférieure à celle de l'eau, est fort différente selon la température à laquelle elle est prise. Nous avons fait voir (*Intr. à l'Ét.*, p. 223, 263) que la dilatation des corps est proportionnelle au volume moléculaire et hypothétique d'une substance : or, les corps gras sont d'une constitution moléculaire très complexe ; leur dilatation doit donc être très grande, et par suite, leur densité très variable, suivant qu'ils se trouvent à un degré de température plus ou moins élevé.

En opérant sur la graisse de porc, M. Théodore de Saussure a trouvé que la densité de celle-ci,

| | | | |
|---|---|---|---|
| à la température de | 15° | était de | 0,938 et |
| | à 50° | — | 0,892 |
| | à 69 | — | 0.881 |
| | à 94° | — | 0.863 |

Des observations du même genre, faites sur différentes huiles, ont prouvé que de 12 à 94° la densité de ces huiles se réduit ainsi qu'il suit :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Celle de l'huile | de noix, de. . | 0.928 | à | 0,871 |
| — | d'amandes, de | 0,920 | à | 0,863 |
| — | de lin, de. . . | 0,939 | à | 0,881 |
| — | de ricin, de. . | 0,970 | à | 0,908 |
| — | d'olive, de . . | 0.919 | à | 0,862 |

Dans ces derniers temps, M. Gobley et M. Heidenreich ont

mis à profit les expériences de M. Théodore de Saussure, pour donner les moyens de reconnaître la pureté de certaines huiles du commerce. Voyez le travail de ce premier, *Journal de Pharmacie* de 1843 et 1844.

La faculté conductrice des corps gras, tous d'ailleurs mauvais conducteurs de l'électricité, est très inégale ; celle de l'huile d'olive est si faible qu'elle a donné l'idée de construire un instrument, le diagomètre de Rousseau, au moyen duquel on constate jusqu'à un certain point la pureté de cette huile. — En effet, comme elle conduit le fluide électrique 675 fois moins vite que les autres huiles, on conçoit qu'il est toujours facile d'en déterminer, à l'aide de cette donnée, le degré de pureté.

§ 336. Pour faciliter l'étude chimique des corps gras, nous les examinerons d'abord sous le point de vue de leur constitution moléculaire.

Tous les chimistes partagent cette opinion de M. Chevreul, que les corps gras sont des combinaisons salines qui présentent assez d'analogie avec les éthers formés par les oxacides, pour que leur étude puisse se confondre avec celle de ces derniers composés (Voyez *Considérations sur l'analyse organique*, Paris, Levrault, 1824). Quant à nous, nous considérons les éthers à oxacides sous un point de vue différent qui nous est propre (*Int. à l'Et.*, p. 853), et l'éther oxalique comme une molécule d'alcool dont 1 éq. d'hydrogène se trouve remplacé par le radical de l'acide oxalique : on comprendra donc que nous envisagions aussi les corps gras comme des molécules glycériques ou éthaliques dans lesquelles 1 éq. d'hydrogène enlevé a été remplacé par la molécule d'un acide qui a perdu 1 éq. d'oxigène employé à brûler l'hydrogène de la glycérine ou de l'éthal. Ainsi, pour nous, la glycérine et les acides gras n'existent pas tout formés dans les corps gras, mais s'y développent à l'aide de l'eau, qui, moyennant la dissociation de ses éléments, produit, par son hydrogène, la glycérine, et par son oxigène les acides gras, tout comme l'éther oxalique ne contient ni acide oxalique ni alcool.

mais seulement les éléments propres à engendrer ces corps par l'intervention de l'eau, qui, en se décomposant sous l'influence des alcalis ou des acides, régénère l'alcool par son hydrogène et l'acide oxalique par son oxigène.

Quand des corps simples, l'oxigène ou le chlore, par exemple, viennent à réagir sur l'éther oxalique, leur action se porte d'abord sur l'hydrogène de la molécule alcoolique, puis, celle-ci détruite, sur l'hydrogène de la molécule de l'acide ; mais les produits de ces réactions sont toujours complexes, comme ceux qui proviennent de la destruction des éthers par la chaleur

Si l'on substitue à la formule de l'éther oxalique celle de quelques corps gras, et que, pour plus de clarté, on représente les éléments qui constituent ces derniers, savoir : la glycérine par $Gl. + H^2$ et les acides gras par $Ag + O$, $A'g + O$ $A''g + O$, et $A'''g + O$, on aura pour expression générale de la composition des divers corps gras $Gl\,Ag$, $Gl\,A'g$, $Gl\,A''g$, etc.; par conséquent la décomposition de 1 éq. d'eau en présence d'une pareille molécule, qu'elle soit déterminée par un alcali ou par un acide ou par la chaleur, donnera toujours pour résultat, d'une part, la formation de la glycérine $Gl + H^2$ ou ou de ses produits dérivés, et d'une autre, celle des acides gras $Ag + O$, $A'g + O$, $A''g + O$, etc. ou de leurs produits dérivés.

§ 337. Les corps gras bruts, c'est-à-dire tels qu'on les retire des différents organes des végétaux et des animaux, sont toujours plus ou moins altérés par le contact de l'air. Cette altération elle même a lieu plus ou moins promptement, et les produits qui en résultent sont en relation tant avec la nature du corps gras qu'avec celle des matières étrangères qui peuvent se trouver mélangées. Nous avons dit, p. 327, que les graisses et les huiles grasses rancissent à la longue au contact de l'air, et que les huiles dites siccatives se résinifient dans les mêmes conditions. M. Théodore de Saussure, qui a fait de ces phénomènes d'altération l'objet d'une étude spéciale, a démontré

qu'ils sont toujours le résultat d'une absorption d'oxigène par le corps gras (*Annales de chimie*, t. XIII, p. 350). Ayant exposé à l'action de ce gaz, renfermé dans une cloche sur le mercure, une couche d'huile de noix de six millimètres d'épaisseur, cet habile chimiste constata qu'abandonnée à l'ombre pendant 8 mois, cette huile avait à peine absorbé trois fois son volume d'oxigène, mais que tout-à-coup elle subit une modification qui rendit l'absorption si considérable qu'elle s'éleva, dans l'espace de dix jours, à 60 fois ce même volume. Quelques semaines plus tard, cette absorption était de 140 fois le volume de l'huile. Durant cette expérience, M. T. de Saussure remarqua qu'il se développait une certaine quantité d'acide carbonique, mais qu'il n'y avait pas d'eau formée, et qu'en conséquence l'hydrogène n'avait pas été brûlé.

Quand dans l'huile exposée à l'air se trouvent certaines substances étrangères, qu'elles y existent naturellement ou qu'on les y ait ajoutées, ces substances exercent ordinairement une grande influence sur l'absorption de l'oxigène et sur la nature des produits auxquels les corps gras donnent alors naissance. Qu'on expose, par exemple, au contact de l'air, de l'oléine, de la margarine et de la stéarine, ces principes immédiats dans lesquels se résument la plupart des corps gras, ils se conserveront longtemps sans s'altérer, pourvu qu'ils soient bien purifiés ; mais s'ils sont accompagnés de matières étrangères, telles que nous les présente l'huile d'olive, particulièrement celle qui est dite tournante, ils s'altéreront dans un bref délai. Cette altération deviendra plus rapide encore si l'on mélange à l'huile une dissolution de carbonate ou mieux de bicarbonate potassique ou sodique, qui forme avec elle une émulsion, car alors l'huile attire à elle l'oxigène avec la plus grande avidité, et se transforme en une nouvelle espèce de corps gras, inattaquable par les alcalis faibles, et qui, par une propriété remarquable, se comporte à la manière des mordants, en attirant avec une énergie sans égale les molécules colorantes d'un bain de ga-

rance. La matière organique azotée que l'huile tient, dans ce cas, en dissolution, opère sur celle-ci comme un véritable ferment. Si, au lieu du bicarbonate potassique ou sodique, on faisait usage de ces mêmes bases à l'état caustique, on n'obtiendrait plus le même produit : on arriverait à une véritable saponification.

Comme l'oxidation de l'huile, quand elle a lieu, est toujours accompagnée d'un développement de chaleur, il arrive souvent que des tissus entassés et recouverts de corps gras, qui se trouvent dans les conditions convenables pour subir ce genre de modification, s'enflamment spontanément.

Dans ces diverses circonstances, l'oxigène porte d'abord son action sur la glycérine, qu'il modifie, puis sur l'acide. Nous nous sommes assurés que l'huile altérée durant les opérations du rouge turc ne renferme ou plutôt ne fournit pas de glycérine à la saponification.

Beaucoup de corps agissent sur les graisses tant par l'oxigène qu'ils leur cèdent que par celui qu'ils mettent en liberté en leur présence. Les acides nitrique, chromique et manganique sont dans le premier cas ; le chlore, le brome et l'iode avec le concours de l'eau, dans le second. Ces trois derniers attaquent encore les corps gras anhydres par l'action qu'ils exercent sur l'hydrogène de ces corps.

§ 338. Ce sont, sans contredit, les modifications que les corps gras éprouvent de la part des alcalis et des oxides métalliques en général, et la nature des composés qui se forment par l'influence de ces bases, qui doivent surtout fixer l'attention des fabricants.

Quand un oxide métallique, doué d'un pouvoir basique tant soit peu énergique, se trouve en présence d'un corps gras et de l'eau, celle-ci se décompose et reconstitue par son hydrogène la glycérine, et par son oxigène les acides gras. Ces derniers forment avec l'oxide un composé insoluble toutes les fois que cet oxide n'est pas à base potassique, sodique ou ammo-

nique, soluble au contraire lorsque dans des circonstances particulières on emploie ces trois bases. Quant à la glycérine, elle reste en dissolution dans l'eau, mais elle y est tantôt pure, tantôt mélangée; pure, quand le savon est insoluble dans le liquide; mélangée, quand il y est soluble.

En traitant l'huile par l'eau et par l'oxide plombique, la saponification a lieu, et tous les acides gras deviennent insolubles; la glycérine seule reste en dissolution. Quand on saponifie l'huile par la potasse, la glycérine est ou libre ou mélangée au savon, suivant que la lessive employée à l'opération a été plus ou moins concentrée.

M. Chevreul, auquel nous devons les travaux les plus importants qui aient été faits sur les corps gras, a démontré par de nombreuses expériences :

1° Que l'air n'a aucune part à l'acte de la saponification, qui s'accomplit en l'absence comme en la présence de cet agent;

2° Que l'eau est nécessaire à la saponification, à laquelle elle concourt directement, puisque la somme des produits obtenus est toujours supérieure à la quantité du corps gras employé et que l'augmentation correspond à 1 équivalent d'eau.

100 parties de corps gras fournissent par la saponification, savoir :

| | Acides gras. | Glycérine. | Total. | Eau fixée |
|---|---|---|---|---|
| Graisse de mouton. | 96,5 | 8,0 | 104,5 | 4,5 |
| — de porc. . | 95,9 | 8,8 | 104,7 | 4,7 |
| — d'homme. . | 96,18 | 9,66 | 105,84 | 5,84 |

Les produits de la saponification des corps gras ne sont pas toujours identiques; ils varient tant par la nature du corps gras saponifié que par les proportions respectives des acides auxquels ils donnent lieu. Les corps gras engendrent, les uns, et c'est le plus grand nombre, les acides stéarique, margarique et oléique; les autres, des acides particuliers qui caractérisent certaines graisses : tels sont les acides butyrique,

caprique, caproïque, phocénique et palmique, qui sont les produits de la saponification, les trois premiers des beurres de vache, de chèvre et de mouton; le quatrième, de l'huile de poisson; le cinquième de l'huile de palme.

Les bases qui saponifient le mieux et le plus promptement les corps gras sont les oxides alcalins, la chaux en particulier, quoiqu'elle forme avec eux des composés insolubles.

Il résulte de nos observations que l'action des bases sur les corps gras est d'autant plus prompte et plus complète que la réaction a lieu à une pression plus élevée. Les carbonates alcalins, qui saponifient mal les graisses à la pression ordinaire, les saponifient très bien à la pression de 2 à 3 atmosphères.

Enfin, si l'on fait réagir les hydrates potassique ou sodique sur les corps gras, il se passe de véritables phénomènes d'oxidation, et l'on voit se former des acides gras bien différents de ceux que l'on obtient de ces mêmes corps saponifiés à la manière ordinaire.

Les oxides anhydres en présence des corps gras sans le concours de l'eau en modifient quelques uns d'une manière particulière. Ainsi l'oxide plombique, ou mieux encore les suroxides plombeux et plombique, chauffés en présence des huiles dites siccatives, des huiles de lin, de noix, d'œillette, de chènevis, etc., les changent au point qu'étendues en couches minces, elles se comportent à la manière des vernis, et se dessèchent aussi promptement.

Plusieurs acides, en contact avec certains corps gras, donnent lieu à des réactions qui doivent nous arrêter un instant. Dans les tomes X, XII et XVI du *Journal de Physique*, nous trouvons relatés les résultats d'expériences faites par M. Achard, chimiste de Berlin, sur l'action qu'exerce l'acide sulfurique mélangé à l'huile d'olive. Ce chimiste démontre, dans le dernier volume cité, que l'acide sulfurique en contact avec l'huile produit un véritable savon. Il appelle ainsi tout

produit résultant de l'union d'un corps gras avec un élément salifiable quelconque, base ou acide, capable de former un composé soluble dans l'eau et dans l'esprit de vin. Ayant en effet mélangé 2 parties d'acide sulfurique et de 3 parties d'huile, il obtint une masse consistante semblable à de la térébenthine. Cette masse, délayée dans 6 parties d'eau, se sépara en deux couches; l'une, plus visqueuse que l'autre, renfermait le corps gras, et occupait tantôt la partie inférieure, tantôt la partie supérieure du liquide. Séparée par décantation de la partie aqueuse qui retenait l'excès d'acide, cette partie visqueuse jouissait de la propriété de se dissoudre complétement dans l'eau chaude.

M. Pelouze a fait voir que, dans pareille circonstance, l'acide sulfurique donne naissance, en agissant sur la glycérine, à un acide complexe, l'acide sulfo-glycérique; et M. Frémy, qui, de son côté, a étudié les produits de la saponification par l'acide sulfurique, a constaté qu'elle donne encore naissance à des acides complexes dans lesquels figurent les éléments de l'acide sulfurique, les *acides sulfo-margarique* et *sulfo-oléique*[1], et qu'enfin ces acides se décomposent et se transforment en de nouveaux acides, distincts des acides gras ordinaires par une certaine quantité d'eau qui s'y trouve en plus. (Voyez dans les divers traités de chimie ce qui a été publié au sujet des acides hydro-oléique et hydro-margarique.)

Pour comprendre la formation de ces acides complexes, il suffit d'y appliquer la proposition que nous avons publiée sur ce genre de composés dans les comptes-rendus de l'Académie (1837). Une molécule de matière organique est-elle en contact avec un acide qui exerce sur elle une réaction, il y a deux choses à considérer :

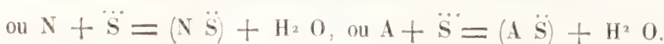
(*a*) Le rôle chimique de la substance organique ;

(*b*) Le nombre des molécules d'acide mises en mouvement en présence de la molécule de la matière organique.

*a*. Lorsqu'une substance organique est traitée par un acide capable de céder 1 vol. d'oxigène, l'acide sulfurique (1) par exemple, et que les molécules mises en mouvement sont dans le rapport de 1 à 1, il y a formation de 1 éq. d'eau susceptible d'être éliminé aux dépens de 2 vol. d'hydrogène de la substance et de 1 vol. d'oxigène de l'acide. Si nous représentions la molécule d'une substance organique

par N quand elle est neutre,
et par A quand elle est acide,

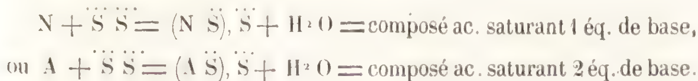
nous aurions pour expression générale de la réaction,



ou $N + \dddot{S} = (N\ \ddot{S}) + H^2O$, ou $A + \dddot{S} = (A\ \ddot{S}) + H^2O$.

Nous citerons comme exemples à l'appui de cette proposition, 1° la fécule, qui, avec l'acide nitrique, donne naissance à la *xyloïne;* la benzine, qui produit avec le même acide le *nitrobenzine*, et avec l'acide sulfurique la *sulfo-benzine*; 2° l'alcool et l'esprit de bois, qui, en contact avec tous les oxacides, constituent *les éthers* dits composés; 3° les acides benzoïque, cuminique, ombellique, qui, avec l'acide nitrique, fournissent les acides *nitro-benzique*, *nitro-cuminique* et *nitro-ombellique*, saturant, comme les acides qui leur ont donné naissance, 1 équivalent de base.

*b*. Quand une substance organique est en contact avec l'acide sulfurique, et que les molécules mises en mouvement sont dans le rapport de 1 éq. de matière organique pour 2 d'acide, l'expression générale de la formule est



$N + \dddot{S}\,\dddot{S} = (N\ \ddot{S}), \dddot{S} + H^2O =$ composé ac. saturant 1 éq. de base,

ou $A + \dddot{S}\,\dddot{S} = (A\ \ddot{S}), \dddot{S} + H^2O =$ composé ac. saturant 2 éq. de base.

Ainsi l'alcool et l'esprit de bois forment, avec les acides

---

(1) C'est afin d'être plus clair que nous spécifions l'acide sulfurique; tout autre acide peut lui être substitué, quel que soit d'ailleurs son ordre de composition, pourvu seulement qu'il puisse céder un volume d'oxigène.

sulfurique et oxalique, les acides sulfo-vinique et sulfo-méthylique, et les acides oxalo-vinique et oxalo-méthylique.

La glycérine et la benzine, en contact avec le premier de ces acides, produisent les acides sulfo-glycérique et sulfo-benzique, acides complexes qui, dérivant d'une substance neutre, saturent 1 équivalent de base. Les acides benzoïque et acétique, ainsi que les acides margarique et oléique, qui tous saturent 1 équivalent de base, engendrent avec l'acide sulfurique les acides sulfo-benzoïque, sulfo-acétique, sulfo-margarique et sulfo-oléique, doués d'une capacité de saturation double, puisqu'ils se combinent avec 2 équivalents de bases.

D'après ces considérations, il est facile de se rendre compte des phénomènes qui résultent de l'action d'un acide sur une huile. Celle-ci éprouve d'abord de la part de l'acide une influence physique qui a pour résultat la décomposition de l'eau et la formation de la glycérine et des acides margarique et oléique. Ces trois corps, en présence de l'acide sulfurique, déterminent la production, le premier d'un acide complexe, l'acide sulfo-glycérique, qui sature 1 équivalent de base; les deux autres, de deux acides également complexes, les acides sulfo-margarique et sulfo-glycérique, mais qui saturent chacun 2 équivalents de base.

L'acide nitrique, et surtout l'acide nitreux, attaquent les graisses avec beaucoup d'énergie; cependant les produits qui résultent de cette réaction ne sont pas toujours du même ordre que ceux auxquels donne lieu l'acide sulfurique. Nous voyons, en effet, ces acides tantôt transformer les substances grasses neutres en de nouvelles substances grasses neutres, tantôt les saponifier, et même, dans certaines circonstances, les oxider en développant plusieurs acides qui dérivent des principes constituants des graisses.

Tillet a publié (*Mémoires de l'Académie*, 1780) un grand nombre d'expériences intéressantes touchant l'action qu'exercent les acides nitreux et nitrique sur les huiles. En 1819, Poutet a fait aussi connaître de belles observations sur les modifications

que subissent les huiles en présence d'une dissolution de nitrate mercureux, et constaté que quelques unes restent fluides, tandis que d'autres se solidifient immédiatement au contact de ce sel. Parmi les dernières, l'huile d'olives est celle qui a fixé principalement l'attention de cet habile pharmacien. Il avait mélangé 92 grammes de cette huile avec une dissolution formée de 12 parties de mercure dissoutes dans 15 parties d'acide nitrique à 38° ÆB, et ayant remarqué qu'elle se solidifiait plus promptement qu'aucune autre huile placée dans la même circonstance, il proposa de mettre cette propriété à profit pour reconnaître la pureté des huiles d'olives que nous fournit le commerce. (Voyez les divers traités de chimie.)

M. Boudet (*Annales de chimie et de physique*, TL, p. 391), reprenant les travaux de ses devanciers, découvrit des faits nouveaux en traitant le même sujet, et démontra que l'acide nitreux solidifie subitement les huiles ; que, dans les expériences de Poutet, l'action solidifiante du nitrate mercureux devait être attribuée à l'acide nitreux que ce sel renferme toujours à l'état de nitrite; enfin que durant cette même solidification il y a formation d'autres corps gras artificiels, l'*élaïdine* quand on opère sur l'huile d'olives, et la *palmine* quand on opère sur l'huile de ricin.

Traitées à chaud par l'acide nitrique, les graisses se saponifient d'abord, mais ne tardent pas à être altérées par l'oxigène que cet acide cède à leurs principes constitutifs. L'acide stéarique passe alors à l'état d'acide margarique ; celui-ci, en se décomposant à son tour, se transforme en acide subérique, et ce dernier en acide succinique. Pour ce qui regarde l'acide oléique, il est encore plus énergiquement attaqué par l'acide nitrique, avec lequel il produit 5 acides : les acides pimélique, adipique, azoléique, lipique, œnantique.

L'acide chromique, agent oxidant énergique, altère aussi les corps gras; mais les produits qui dérivent de cette altération ne sont pas encore bien étudiés.

Les corps gras portés à l'ébullition se décomposent toujours, et donnent alors naissance à des produits différents de ceux qui proviennent de leur saponification. Ainsi un corps gras fournit-il de l'acide stéarique en se saponifiant, l'acide margarique est un des produits de sa destruction par la chaleur; fournit-il de l'acide oléique, on obtient l'acide sébacique. Outre ces produits il se dégage encore des carbures d'hydrogène qu'engendrent la glycérine qui a été décomposée et les acides précédents qui ont subi une destruction plus complète.

Ne pouvant, faute de place, entrer dans tous les détails nécessaires pour compléter l'étude si importante des corps gras, nous donnons ici deux tableaux à l'aide desquels on connaîtra toujours les différents principes immédiats qui les constituent, et les produits dérivés auxquels ils donnent naissance lorsqu'ils sont soumis à l'influence des principaux agents chimiques et physiques.

Ainsi, un fabricant qui aura intérêt à connaître les principes immédiats et dérivés de l'huile de baleine, par exemple, trouvera, à la section des graisses animales, que la densité de cette huile $=0,9270$ à 15°, que son point de fusion est indéterminé, et qu'en la traitant par des véhicules choisis on en retire 4 principes immédiats, savoir : A de la *stéarine*, B de la *margarine*, C de l'*oléine*, K de la *phocénine*. Passant de là aux produits dérivés de l'un ou de l'autre de ces principes, de l'oléine, par exemple, il verra aux produits de la saponification que C (l'oléine) engendre l'acide oléique (1ers produits); que traité par l'acide sulfurique, il engendre l'acide sulfoléique, qui produit à son tour les acides hydroléique et métoléique (3es produits); que l'acide oléique distillé se volatilise en partie, et fournit de l'acide sébacique, des hydrogènes carbonés liquides et un gaz inflammable (2es produits); que ce même acide, soumis à l'action de l'acide nitrique, donne les acides margarique, subérique, pimélique, adipique, lipique et azoléique (5es produits); et à celle

de la potasse caustique sèche, l'acide acétique et un acide gras non étudié (6[es] produits).

A = Stéarine fusible à 62°.
B = Margarine fusible à 48°.
C = Oléine.
D = Hircine.
E = Butyrine.
F = Cétine fusible à 49°.
G = Oléine (des huiles siccatives).
H = Cérine.
I = Myricine fusible à 35°.
K = Phocénine.
K' = Acide phocénique.
L = Cocinine.
M = Laurine fusible à 45°.
N = Myristine fusible à 31°.
O = Palmitine fusible à 42°.
P = Principes immédiats de l'huile de ricin.
Q = Principes immédiats de l'huile de croton.
R = Elaïdine fusible à 32°.
S = Palmine fusible à 66°.
X = Matière grasse liquide non étudiée.
Y = Huile volatile non étudiée.

**Remarque.** — Tous les corps gras ci-dessus nommés fournissent de la glycérine par la saponification, à l'exception de la cérine, qui donne de la céraïne, et de la cétine, qui fournit de l'éthal.

| CORPS GRAS. | DENSITÉ. | POINT de FUSION. | PRINCIPES IMMÉDIATS. (Séparation par alcool, ether et essence de térébenthine). |
|---|---|---|---|
| **I. Graisses animales.** | | | |
| Suif de bœuf. . . . . . . . . | » | + 37 | A + B + C |
| — de bouc. . . . . . . . . | » | + 38 | A + B + C + D |
| — de mouton . . . . . . . . | » | + 38 | A + B + C + D |
| Graisse humaine. . . . . . . | » | + 17 | B + C |
| — de porc. . . . . . . . . | 0,9380 à 15° | + 27 | A + B + C |
| — d'oie. . . . . . . . . . | » | + 27 | A + B + C |
| — de canard. . . . . . . . | » | + 25 | A + B + C |
| — de dindon. . . . . . . . | » | + 25 | A + B + C |
| Beurre de vache . . . . . . . | » | + 63 | B + C + E |
| — de chèvre. . . . . . . . | » | » | B + C + E |
| Moelle de bœuf . . . . . . . | » | + 45 | A + C |
| — de mouton . . . . . . . | » | » | A + C |
| Blanc de baleine. . . . . . . | 0,9430 à 15° | + 44 | F + N |
| Cire d'abeille (jaune). . . . . | 0,9650 à *Id.* | + 61 | H + I |
| Huile de pied de bœuf. . . . | ? | ? | A + B + C |
| — de baleine . . . . . . . | 0,9270 à 15° | ? | A + B + C + K |
| — de delphinus phocœna. . | 0,9370 à 17 | ? | B + C + K + K' |
| — de delphinus globiceps . | 0,9178 à 20 | ? | B + C + F + K |
| — de morue. . . . . . . . | 0,9280 à 15 | ? | B + C |
| — d'œufs. . . . . . . . . . | ? | ? | ? |

| | CORPS GRAS. | DENSITÉ. | POINT de FUSION. | PRINCIPES IMMÉDIATS. (Séparation par alcool, éther et essence de térébenthine.) |
|---|---|---|---|---|
| | **II. Graisses végétales.** | | | |
| HUILES CONCRÈTES. | Beurre de cacao. . . . . | 0,9100 à 15° | + 50° | A + C |
| | — de Galam . . . . . . | ? | + 21,25 | ? |
| | — de coco . . . . . . . | ? | + 20 | L + x |
| | — de muscade. . . . . | ? | ? | N + x + y |
| | — de palme . . . . . . | ? | + 29 | O + C |
| | Huile de laurier . . . . . | » | » | M + x |
| | Suif de Piney. . . . . . . | » | » | ? |
| | Cire végétale (Myrica). . | 1,1000 à 15 | + 49 | A + B + C |
| HUILES SICCATIVES. | Huile de lin . . . . . . . | 0,9395 à 12 | — 27,50 | B + G |
| | — de noix . . . . . . . | 0,9283 à *id.* | — 27,50 | B + G |
| | — de chènevis. . . . . | 0,9276 à 15 | — 27,50 | B + G |
| | — de julienne . . . . . | 0,9282 à 15 | ? | B + G |
| | — d'œillette . . . . . . | 0,9249 à 15 | — 18,75 | B + G |
| | — de ricin. . . . . . . . | 0,9699 à 12 | — 17,50 | P |
| | — de croton . . . . . . | ? | ? | Q |
| | — de belladone. . . . . | 0,9250 à 15 | — 27,50 | ? |
| | — de tabac. . . . . . . | 0,9232 à *id.* | — 25 | ? |
| | — d'élianthe. . . . . . | 0,9262 à *id.* | — 16 | B + G |
| | — de gaude . . . . . . | 0,9358 à *id.* | — 15 | B + G |
| | — de caméline. . . . . | 0,9252 à *id.* | — 18,75 | B + G |
| | — de cresson. . . . . . | 0,9240 à *id.* | — 15 | B + G |
| | — de concombre. . . . | 0,9231 à *id.* | — 15 | B + G |
| | — de raisin . . . . . . | 0,9202 à *id.* | — 16,25 | B + G |
| | — de pin. . . . . . . . | 0,9312 à *id.* | — 30 | B + G |
| | — de sapin. . . . . . . | 0,9285 à *id.* | — 27,50 | B + G |
| HUILES NON SICCATIVES. | Huile d'amandes. . . . . | 0,9180 à *id.* | — 21,25 | B + C |
| | — d'olive . . . . . . . | 0,9176 à *id.* | + 2,50 | B + C |
| | — de moutarde jaune. . | 0,9142 à *id.* | — 16,25 | B + C |
| | — de moutarde noire. . | 0,9170 à *id.* | — 17,50 | B + C |
| | — de navette. . . . . . | 0,9141 à *id.* | — 3,75 | B + C |
| | — de colza. . . . . . . | 0,9136 à *id.* | — 6 | B + C |
| | — de raifort . . . . . . | 0,9187 à *id.* | — 16,25 | B + C |
| | — de noyaux de prune. | 0,9127 à *id.* | — 8,75 | B + C |
| | — de noyaux de cerise. | 0,9239 à *id.* | — 28 | B + C |
| | — de pepins de pomme. | ? | ? | B + C |
| | — de noisette . . . . . | 0,9242 à *id.* | — 19 | B + C |
| | — de ben . . . . . . . | ? | ? | B + C |
| | — de madia sativa. . . | ? | ? | ? |
| | — d'arachide. . . . . . | 0,9163 à *id.* | — 3,50 | ? |
| | — de cornus sanguinea. | ? | ? | ? |
| | — de galeopsis tetrahit. | ? | ? | ? |
| | — de cyperus esculenta. | ? | ? | ? |
| | — de jusquiame noire . | 0,9130 à *id.* | ? | ? |
| | — de fougère . . . . . | ? | 0 | ? |
| | — d'anis. . . . . . . . | ? | ? | ? |
| | — de sesame. . . . . . | ? | ? | ? |
| | — de fusain . . . . . . | 0,9380 à *id.* | — 20 | ? |

## PRODUITS DÉRIVÉS

Obtenus : 1° par la saponification au moyen d'une lessive de $\dot{K}$ ou $\dot{N}a$; 2° par la distillation sèche ; 3° par l'action de l'acide sulfurique : 4° par la vapeur nitreuse (ou l'acide sulfureux); 5° par l'acide nitrique, et 6° par l'hydrate potassique.

| Corps traités. | 1° PRODUITS DE LA SAPONIFICATION. | Point de fusion. |
| --- | --- | --- |
| A. | Acide stéarique | + 70 |
| | $C^{68} H^{132} O^5 + 2 Aq$ | |
| B. | Acide margarique | + 60 |
| | $C^{34} H^{66} O^3 + Aq$ | |
| C. | Acide oléique | — 3 |
| | $C^{70} H^{120} O^5$ | |
| D. | Acide hircique. | |
| E. | Acide butyrique | — 10 |
| | $C^7 H^{12} O^3 + Aq$ | |
| | Acide caproïque | — 11 |
| | $C^{12} H^{18} O^3 + Aq$ | |
| | Acide caprique | + 25 |
| | $C^{18} H^{28} O^3 + Aq$ | |
| F. | Acide margarique. | |
| | Acide oléique. | |
| G. | ? | |
| H. | Acide margarique. | |
| I. | 0 | |
| K. | Acide phocénique | + 10 |
| | $C^{10} H^{14} O^3 + Aq$ | |
| L. | Acide cocinique | + 35 |
| | $C^{27} H^{52} O^3 + Aq$ | |
| M. | Acide laurique. | |
| | $C^{24} H^{46} O^3 + Aq$ | |
| N. | Acide myristique | + 49 |
| | $C^{28} H^{54} O^3 + Aq$ | |
| O. | Acide palmitique | + 60 |
| | $C^{32} H^{62} O^3 + Aq$ | |
| P. | Acide ricinique | + 22 |
| | ? | |
| | Acide élaïodique | — 5 |
| | ? | |
| | Acide margaritique | + 130 |
| | $C^{35} H^{60} O^5 + Aq$ | |
| Q. | Acide crotonique | — 5 |
| | ? | |
| R. | Acide élaïdique | + 45 |
| | ? | |
| S. | Acide palmique | + 50 |

| Corps traités. | 2° PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE. | Point de fusion. |
| --- | --- | --- |
| *Glycérine :* | | |
| | Acroléine. | |
| *Acide stéarique :* | | |
| | Acide margarique. | |
| | Margarone. | |
| | $C^{33}H^{66}O$ | + 77 |
| | Hydr. carboné liquide. | |
| | Gaz inflammable. | |
| *Acide margarique.* | | |
| | (*V.* acide stéarique.) | |
| *Acide oléique.* | | |
| | Acide oléique. | |
| | Acide sébacique | + 127 |
| | $C^{10} H^{16} O^3 + Aq$ | |
| | Hydr. carbonés liquides. | |
| | Gaz inflammable. | |
| *Huile de ricin.* | | |
| | Résidu solide. | |
| | Acide acétique. | |
| | Acide ricinique. | |
| | Acide élaïodique. | |
| *Élaïdine.* | | |
| | Acide élaïdique. | |
| *Palmine.* | | |
| | ? | |
| *Acide métoléique.* | | |
| | Élaène (bout à 110°). | |
| | $C^{18} H^{36}$ | |
| | Oléène (bout à 55°). | |
| | $C^{12} H^{24}$ | |
| | Liquide oléagineux. | |
| | Acide carbonique. | |
| *Acide hydroléique.* | | |
| | (*V.* Acide métoléique). | |

| Corps traités. | 3° PRODUITS DE L'ACTION DE $\dddot{S}$ + Aq. | Point de fusion. |
|---|---|---|
| *A (stéarine).* | | |
| | Acide sulfoglycérique. | |
| | $C^{7} H^{14} O^{5} + 2 \dddot{S}$ | |
| | Acide stéarique. | |
| *C et huile d'olive.* | | |
| | Acide sulfoglycérique. | |
| | Acide sulfoléique. | |
| | ? | |
| | Acide métoléique. | |
| | $C^{70}H^{126}O^{8}$ + Aq (?) | |
| | Acide hydroléique. | |
| | $C^{70} H^{128} O^{9}$ + Aq (?) | |
| | Acide métamargarique. | |
| | ? | + 50 |
| | Ac. hydromargaritique | + 60 |
| | $C^{34} H^{70} O^{5}$ (?) | |
| | Ac. hydromargarique | + 68 |
| | $C^{34} H^{72} O^{6}$ (?) | |

| Corps traités. | 4° PRODUITS DE L'ACTION DE $N^{2} O^{4}$ et de $\ddot{S}$. | Point de fusion. |
|---|---|---|
| *Huile d'olive.* | | |
| | Élaïdine | + 32 |
| | ? | |
| | Margarine. | |
| | Matière oléagineuse. | |
| *Huile de ricin.* | | |
| | Palmine | + 66 |
| | ? | |

| Corps traités. | 5° PRODUITS DE L'ACTION DE $N^{2} O^{5}$ + Aq. | Point de fusion. |
|---|---|---|
| *Acide stéarique* | | |
| | Acide margarique. | |
| *Acide margarique.* | | |
| | Acide subérique | + 120 |
| | $C^{8} H^{12} O^{4}$ + Aq | |
| | Acide succinique. | |
| | $C^{4} H^{4} O^{3}$ + Aq | + 180 |
| *Acide oléique.* | | |
| | Acide margarique. | |
| | Acide subérique. | |
| | Acide pimélique. | |
| | $C^{7} H^{10} O^{3}$ + Aq | |
| | Acide adipique. | |
| | $C^{14} H^{18} O^{7}$ + 2 Aq. | |
| | Acide lipique. | |
| | $C^{5} H^{4} O^{3}$ + 2 Aq | |
| | Acide azoléique. | |
| | $C^{13} H^{26} O^{4}$ (?) | |
| *Éthal.* | | |
| | Acide pimélique. | |
| | Acide adipique | |
| | Acide succinique | |
| *Huile de ricin* | | |
| | Acide œnanthilique | |
| | $C^{14} H^{26} O^{3}$ + Aq | |

| Corps traités. | 6° PRODUITS DE L'ACTION DE $\dot{K}$ + Aq (Hydrate sec). | Point de fusion. |
|---|---|---|
| *Éthal.* | | |
| | Acide éthalique | + 60 |
| | $C^{32} H^{62} O^{3}$ + Aq | |
| *Acide oléique.* | | |
| | Acide acétique. | |
| | Acide gras non étudié. | |
| *Acide élaïdique.* | | |
| | Acide acétique. | |
| | Acide gras non étudié. | |

§ 339. **Applications.** Les corps gras sont employés en très grande quantité dans les fabriques d'indienne, soit en nature, soit à l'état de savon. Les premiers sont : 1° *l'huile d'olive*. Ce n'est pas une huile douce, fine et légère, résultant de la simple expression des olives et ne renfermant que peu de matières étrangères qu'on recherche pour la fabrication des toiles peintes, c'est au contraire une huile dite grasse dans le commerce, que l'on obtient en faisant subir aux olives l'action de l'eau chaude avant de les soumettre à la pression, et qui par conséquent est fortement chargée de matières extractives. Cette huile est désignée dans les fabriques sous le nom d'*huile tournante*, dénomination qui rappelle le pouvoir qu'elle possède, étant mélangée à une dissolution de carbonate potassique ou sodique à 2° B, de produire immédiatement une émulsion lactescente, légèrement colorée en jaune. Une huile de cette nature est d'autant plus estimée que son émulsion est plus durable et que sa partie grasse met plus de temps à se séparer.

Il n'est pas difficile de rendre une huile tournante ; il suffit pour cela de délayer deux jaunes d'œuf dans un litre d'huile qu'on abandonne à lui-même ; en peu de temps l'huile ainsi traitée produit une émulsion avec une lessive de carbonate potassique ou sodique, et a acquis toutes les qualités qu'on lui demande.

L'huile tournante sert à préparer les toiles destinées à la teinture en rouge turc. (Voyez cette fabrication.) On la fait entrer dans quelques mordants d'alumine pour augmenter l'éclat du rouge, ainsi que dans quelques couleurs d'application, et notamment dans le noir. Toutefois d'autres huiles peuvent remplacer l'huile d'olive dans les opérations que nous venons d'énumérer.

2° On introduit la graisse de porc, l'axonge et le suif dans quelques réserves, afin de les rendre moins impressionnables à l'eau, et de permettre au tissu de se teindre sans que les parties blanches recouvertes de réserve soient endommagées. — Ces

mêmes corps entrent dans la composition du parement dont on imprègne la chaîne dans le tissage des tissus végétaux.

3° Le spermacéti ou blanc de baleine entre comme corps gras dans les couleurs d'application pour leur donner de l'éclat (voyez *Noir d'application*), ainsi que dans les réserves. Il jouit du double avantage de pouvoir être incorporé facilement et en très grande quantité à ces dernières, sans offrir les inconvénients que présentent dans les mêmes circonstances le suif et le saindoux, qui font tache sur les points qu'ils ont réservés lorsqu'on les emploie dans ce but.

4° La cire, dont on faisait autrefois un si grand usage dans les réserves, n'est presque plus employée aujourd'hui. On ne s'en sert plus que pour lustrer les étoffes (voyez *Genre meuble*). La cire est naturellement jaune ; quand on veut la blanchir on la rubanne, c'est-à-dire qu'on la réduit en lanières minces et étroites, et qu'on l'expose à l'action de l'air.—Sa densité est de 0,966 et son point de fusion est fixé à 62° ; elle se dissout complétement dans les huiles grasses, dans les huiles essentielles et dans les éthers, incomplétement dans l'alcool, qui sépare deux de ses principes immédiats, la cérine et la myricine ; et comme elle n'est attaquée que très difficilement par les alcalis faibles, sous l'influence de l'eau, on a toujours dans cette propriété un moyen de reconnaître si elle est mélangée d'acides gras dont le point de fusion est voisin du sien.

5° L'huile de lin rendue siccative sert quelquefois à l'application de couleurs métalliques sur tissus.

## *Des Savons.*

§ 340. Les savons sont des produits du commerce qui résultent du traitement des différents corps gras par la potasse ou par la soude. On en distingue deux espèces: les *savons durs* et les *savons mous*. Les premiers ont toujours pour base l'oxide sodique, et sont formés d'huiles grasses ou de graisses. Dans les pays méri-

dionaux, les huiles d'olive, auxquelles on ajoute quelques centièmes d'huile d'œillette, sont les seuls corps gras que l'on emploie à cette fabrication; mais suivant les proportions de margarine et de matières colorantes qu'elles renferment, ces huiles donnent naissance à des savons plus ou moins durs plus ou moins colorés et aussi plus ou moins estimés. Les huiles d'olive les plus convenables à la fabrication du savon sont les huiles de Provence, d'Espagne, de Naples et du Levant. Depuis un certain nombre d'années on se sert aussi pour faire le savon de quelques autres matières grasses, savoir :

1° L'huile ou plutôt la graisse de palme (car elle n'est fluide qu'au-dessus de 29°) qu'on exprime de l'amande d'une espèce de palmier (l'*Élaïs guianensis*). Le savon auquel donne lieu ce corps gras est appelé savon de palme; il a l'odeur de la violette et une couleur qui rappelle assez celle de la cire jaune;

2° Le beurre de coco, extrait de la noix de coco (*Cocos nucifera*). Le savon qu'on retire de ce beurre est blanc, renferme ordinairement beaucoup de sels, et se fond à une très basse température.

Dans tous les pays du Nord, on confectionne les savons durs en soumettant les graisses et les suifs à la saponification.

Les seconds, les *savons mous,* autrement dits *savons verts ou noirs,* ont pour base l'oxide potassique. Les corps gras qui leur donnent naissance sont les huiles de graines, particulièrement l'huile de chènevis, qui imprime au savon une nuance d'un brun verdâtre qu'on obtient difficilement d'autres huiles; et après celle-ci, en les rangeant dans l'ordre de la préférence qu'on leur accorde, les huiles de *cameline*, de *lin*, d'*œillette*, de *colza* et de *navette.* Ces savons sont tous transparents ou translucides; mais 10 p. 0/0 de graisse ajoutés à l'huile employée à leur fabrication suffisent pour les rendre opaques.

Les savons que nous venons d'énumérer ne sont pas les seuls qu'on puisse produire; il en est d'autres, mais dont nous

ne parlons pas, parce qu'ils sont sans application à l'art de la toile peinte.

Les deux tableaux ci-après indiquent la composition des principaux savons.

*Savons durs à base de soude.*

| | Corps gras | Oxide sodique. | Eau | |
|---|---|---|---|---|
| 100 parties savon blanc de Marseille renferment. . . . . . . . | 50,2 | 4,6 | 45,2 | Thénard. |
| Id. savon marbré de Marseille . . | 64,0 | 6,0 | 30,0 | id. |
| Id. id. id. . . . . | 60 | 6,0 | 34 | Darcet. |
| Id. sav. formé de 90 p. 100 suif. | 52 | 6 | 42 | Ure. |
| Id savon de Castille D=1,0705. | 76,5 | 9 | 14,5 | id. |
| Id. id. D=0,9669. | 75,2 | 10,2 | 14,3 | id. |
| Id. savon blanc de Glascow . . . | 50,0 | 6,4 | 33,6 | id. |

*Savons mous à base de potasse.*

| | Corps gras. | Oxide potassiq. | Eau | |
|---|---|---|---|---|
| 100 parties savon vert renferment. | 44 | 9,5 | 46,5 | Thenard. |
| Id. id. . . . . . . . . | 44 | 9,5 | 46,5 | Chevreul |
| Id. id. . . . . . . . . | 42 | 9,1 | 39,2 | id. |
| Id. id. . . . . . . . . | 39 | 8,8 | 52 | id. |
| Id. sav. vert fabriqué à Londres. | 46 | 8,5 | 46,5 | Ure |
| Id. sav. vert fabriq. en Belgique. | 36 | 7 | 57 | id. |
| Id sav. vert fabriqué en Écosse. | 47 | 8 | 45 | id. |
| Id. Id. . . . . . . . . | 34 | 9 | 57 | id. |
| Id. sav. vert fabriqué avec l'huile de navette. | 51,66 | 10 | 38,34 | id. |
| Id. Id. . . d'olives. | 48 | 10 | 42 | id. |

Les différences que présente ce tableau dans la composition des principaux savons dépendent de la nature du corps gras employé à leur préparation, et de la manière dont la saponification a été effectuée sous l'influence de quantités d'eau et d'alcali variables.

§ 341. Avec les substances qui les constituent, les savons en contiennent quelquefois d'étrangères que la fraude a introduites, ou qui proviennent soit de l'impureté des lessives dont on a fait usage, soit du peu de soin avec lequel ils ont été purifiés ou lavés. Le fabricant d'indienne ne peut donc être fixé sur la qualité et la valeur d'un savon qu'autant qu'il a préalablement déterminé, 1° la quantité d'eau, 2° la quantité, et au besoin la nature des acides gras, 3° la quantité d'alcali qu'ils contiennent ; et qu'il s'est en outre assuré que le corps gras du savon est complétement saponifié, et que ce dernier n'est altéré par aucune substance étrangère.

§ 342. *Pour évaluer l'eau.* — On pèse et l'on réduit en copeaux minces 5 à 6 grammes de savon retirés en partie de l'intérieur, en partie de l'extérieur d'un pain, afin d'avoir un échantillon moyen que l'on expose ensuite dans une étuve à un courant d'air chaud, ou mieux sur un bain d'huile chauffé à 180° ; on retire cet échantillon quand il a cessé de perdre de son poids, car alors la dessiccation en est complète, et l'on évalue la perte en le pesant de nouveau; la différence des poids représente la quantité d'eau qui se trouvait dans le savon.

§ 343. *Pour évaluer les acides gras.* — On fait dissoudre 15 à 20 grammes de savon, que l'on décompose ensuite au moyen du chloride hydrique, qui s'empare de la base et met les acides en liberté.—On porte le tout à l'ébullition dans une capsule de porcelaine et on le laisse refroidir jusqu'à ce que les acides gras soient devenus solides ; on perce alors d'un trou la croûte qu'ils forment au-dessus du liquide, et l'on décante celui-ci qu'on remplace par de l'eau chaude. On fait bouillir de nouveau ce liquide, et ainsi de suite, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate argentique. Après avoir décanté la partie aqueuse, on dessèche dans une étuve la capsule avec les acides gras qu'elle contient, on en fait la tare, puis on enlève l'acide gras par une solution alcaline, et après avoir lavé et desséché la capsule vide, on la pèse de nouveau. La diffé-

rence des poids donne la quantité d'acide gras qui existait dans le savon analysé.

Pour faciliter la solidification des acides gras et arriver à en connaître plus promptement le poids, on fait fondre en même temps et au moment où ils viennent d'être déplacés par le chloride hydrique, un poids de cire blanche, égal à celui du savon essayé; et en procédant comme ci-dessus, on obtient un poids N de corps gras, duquel on retranche celui de la cire ajoutée.

Si le savon ne renferme pas de matières salines étrangères, on en décompose par l'acétate plombique 10 grammes préalablement dissous dans l'eau. Il se produit un précipité abondant qu'on doit laver, fondre et peser, pour le calciner ensuite au contact de l'air dans une capsule de porcelaine.—Le résidu qu'on obtient d'abord est du plomb mélangé de charbon; mais en ajoutant peu à peu à ce résidu, pendant qu'on le chauffe, du nitrate ammonique, on fait disparaître le charbon, le plomb s'oxide, et il ne reste plus que de l'oxide plombique pur, dont le poids comparé à celui du savon plombique fait connaître la quantité d'acide gras que renferme le savon.

Lorsqu'on désire connaître la nature des acides gras qui se trouvent dans un savon, on doit rechercher d'abord s'il n'en renferme pas de volatils. A cet effet on prend une certaine quantité de ce savon en dissolution, qu'on introduit dans une cornue et qu'on décompose par l'acide tartrique. On distille la liqueur, et s'il y a des acides gras volatils, ils se réunissent dans le récipient; quant aux acides fixes, ils restent dans la cornue. Ce premier point établi, il n'y a plus qu'à rechercher, par les procédés qu'indique M. Chevreul dans son traité sur les corps gras, quels sont les acides gras qui constituent le produit volatil, et ceux qui constituent le produit fixe de la distillation.

§ 344. *Pour évaluer l'alcali.* — On dose par les méthodes alcalimétriques la proportion d'alcali que renferme un savon, en ayant la précaution de maintenir chaude la dissolution de savon dans laquelle on verse la liqueur acide titrée. La quantité

d'acide employé fait connaître quelle est celle de la potasse ou de la soude qui se trouve dans le savon. On arrive au même résultat en décomposant une solution de 5 grammes de savon par un excès d'acide sulfurique, puis en filtrant et en évaporant la liqueur jusqu'à siccité ; le résidu est calciné, et le poids du sulfate potassique ou sodique qu'on en retire fait connaître par le calcul la quantité d'oxide potassique ou sodique.

Il est souvent utile de savoir si le savon est à base de soude, ou à base de potasse, ou s'il renferme ces deux bases. — Pour résoudre cette question, on calcine et on incinère ensuite dans une capsule de platine 10 grammes de savon ; on dissout dans l'eau une portion de ce résidu que l'on sature d'acide nitrique pur, puis on verse dans la dissolution quelques gouttes de chlorure platinique, ou à défaut de ce sel, d'une dissolution concentrée d'acide tartique. Si le premier de ces réactifs détermine un précipité jaune, et le second un précipité blanc, le savon essayé est à base de potasse ; il est au contraire à base de soude quand ces deux réactifs ne produisent pas de précipité. — Pour reconnaître si un savon dans lequel on aurait décelé la potasse contient en outre de la soude, on sature une autre partie du résidu ci-dessus de la calcination du savon par l'acide hyperchlorique, et le produit desséché est ensuite traité par l'alcool. Si l'hyperchlorate est tout-à-fait insoluble dans ce liquide, le savon est à base potassique pure ; s'il y est en partie soluble et en partie insoluble, le savon est à la fois à base potassique et sodique, et les poids respectifs d'hyperchlorate potassique et d'hyperchlorate sodique permettent de calculer dans quel rapport ces deux bases y existent.

§ 345. *Pour évaluer un corps gras imparfaitement saponifié dans un savon.*—On décompose celui-ci par un acide, et l'on traite à froid, par l'alcool à 85°, les acides gras qui s'y trouvent. — Ceux-ci entrant en dissolution donnent pour résidu la graisse saponifiée; mais lorsque cette dernière est elle-même soluble dans l'alcool ou qu'elle s'y dissout à la faveur des

acides gras, pour éviter toute erreur on doit saturer les acides gras (extraits des savons par le chloride hydrique et ensuite bien lavés) par l'oxide barytique. Le produit de la saturation, traité par l'alcool pur ou mélangé d'un peu d'éther, cède à ces liquides la graisse non saponifiée, et qui, ainsi séparée, devient facile à évaluer.

§ 346. *Quant aux substances étrangères*, ainsi que nous l'avons déjà dit, ce sont ou des savons insolubles qui se forment aux dépens des impuretés que renferment les lessives des soudes ou des potasses employées à la saponification, ou des corps étrangers au savon qui n'en ont pas été expulsés après l'opération, ou enfin des matières qui y ont été introduites par fraude.

Les savons marbrés contiennent toujours une certaine quantité de savon à base d'oxide manganeux et ferrique, qu'ils laissent pour résidu quand on les traite par l'alcool ; ce résidu ne dépasse pas ordinairement 1 p. 0/0 dans les savons marbrés du commerce. C'est par le même procédé qu'on décèle dans les savons toutes les autres substances insolubles qu'ils peuvent renfermer ; mais pour connaître la nature de ces matières, il est nécessaire d'en soumettre le résidu à l'analyse. Quelquefois, quand le savon a été imparfaitement lavé, il renferme de l'alcali en excès ; dans ce cas il a une saveur fortement alcaline ; mais il est surtout reconnaissable par un procédé que nous indiquerons en traitant de l'action de l'eau salée sur une dissolution de savon.

Quelquefois aussi on incorpore dans le savon de fortes proportions de *sel marin*. Il suffit d'incinérer un pareil savon et d'en étudier le résidu pour découvrir la présence et la nature du composé salin. Le savon de coco, qui s'assimile facilement une très grande quantité de sel marin, est aussi celui sur lequel la fraude s'exerce le plus souvent.

Après avoir parlé de la composition et des moyens de reconnaître la pureté des savons, il nous reste à dire un mot de leurs

propriétés chimiques, avant de nous occuper de leurs applications.

M. Chevreul, dans les intéressants travaux qu'il a publiés sur les corps gras, a mis les savons au rang des sels, parce qu'il leur a reconnu tous les caractères génériques de cette grande famille de composés.

Un savon à base de soude ou de potasse, traité par l'eau pure, s'y décompose ou s'y dissout simplement, comme beaucoup d'autres sels, suivant qu'elle est en plus ou moins grande proportion (voyez dans les traités de chimie l'action de l'eau sur les nitrates *mercureux* et *bismuthique*), et il y a formation de deux nouveaux sels, l'un avec excès d'acide, qui est insoluble et se précipite, l'autre basique où avec excès de base, qui reste en dissolution : aussi une solution de savon très étendue d'eau se trouble-t-elle toujours en devenant louche ou opaline. Cette propriété dont jouit le savon de se décomposer sous l'influence d'une grande quantité d'eau, en donnant naissance à un sel alcalin, explique pourquoi dans beaucoup de circonstances le fabricant a intérêt à rejeter le savon dont l'alcali est en excès. (Voyez *Avivages*.)

Les sels qui sont en dissolution dans l'eau exercent aussi une grande influence sur la manière dont les savons se comportent en présence de ce liquide : ainsi qu'on ajoute à une dissolution concentrée de savon du chlorure sodique (sel marin), celui-ci en s'y dissolvant enlève au savon toute l'eau qui le tenait en dissolution, le rend insoluble et le fait surnager à la partie supérieure du liquide. — Les savonniers mettent à profit cette propriété du chlorure sodique, pour séparer leurs savons des lessives qui ont servi à les former, et ceux du Nord pour transformer, par voie de double décomposition, les savons à base potassique en savons à base sodique. On peut se servir de cette même propriété pour juger de l'état de saturation d'un savon, et pour reconnaître s'il contient ou non un excès de base. A cet effet on prend un litre d'une dissolution saturée de chlorure sodique

pure, exempte par conséquent des sels magnésique et calcique qui se rencontrent toujours dans les sels de cuisine ; on y verse une solution concentrée de 100 grammes de savon, on évapore ensuite de manière à expulser l'eau qui avait servi à dissoudre celui-ci, puis on abandonne le tout à lui-même. Le savon rendu insoluble par le sel marin surnage ; quant à la partie liquide, séparée par décantation et au besoin par filtration, elle est mise en contact avec le sirop de violette ou avec le papier végétal, rouge et jaune, et n'a de réaction alcaline qu'autant que le savon contient un excès d'alcali. Dans ce cas il faut soumettre la liqueur à des essais alcalimétriques, afin de connaître la quantité de base que renferme le savon analysé.

A peu d'exception près, tous les acides solubles décomposent les savons, s'emparent de leur base et déplacent les acides gras. Ce déplacement se fait dans les fabriques au moyen de l'acide sulfurique et du chloride hydrique.

Les oxides solubles qui forment avec les acides gras des composés insolubles, décomposent aussi les savons, mais d'une manière plus ou moins complète. L'oxide calcique s'empare toujours des acides gras pour les rendre insolubles.

Les dissolutions salines qui sont à bases potassique, sodique et ammonique, sont toutes décomposées par une solution de savon. Il résulte toujours de la double décomposition qui s'effectue alors des sels gras à bases métalliques qui renferment les acides oléique, stéarique, margarique, en un mot les acides qui se rencontrent dans les savons.

Les carbonates alcalins exercent sur les savons insolubles la même action que sur les sels insolubles du règne minéral. (Voyez notre *Int. à l'Et.*, p. 383.)

Le savon a la propriété de rendre soluble ou de mettre en suspension dans l'eau beaucoup de corps qui par eux-mêmes sont insolubles dans ce véhicule. Comme il se décompose dans l'eau en sel basique et en sel acide, la portion d'acide gras qui se trouve en contact avec des graisses ou avec des corps de même

nature, s'y combine, les désagrège, et les enlève par sa partie soluble qui est alcaline. C'est ce qui explique pourquoi, pour enlever à un tissu un corps gras ou résineux qui le recouvre, on traite d'abord celui-ci par le corps de cette espèce qui a le plus d'analogie avec lui, puis successivement par ceux qui s'en éloignent davantage et se rapprochent au contraire de l'eau. Ainsi, qu'on veuille enlever du goudron déposé sur calicot, on couvre d'abord d'huile la tache goudronneuse, on l'en frotte avec soin, puis on se sert d'une dissolution de savon et enfin d'une lessive. — Le corps gras du savon s'approprie dans ce cas une partie de l'huile, celle-ci une portion du goudron, et tous deux finissent par disparaître du tissu. Cet exemple explique aussi pourquoi le savon résineux décrasse mieux que les autres savons. — Ce pouvoir dissolvant des savons est appliqué à la saponification des corps gras, qui s'attaquent toujours d'autant plus promptement et plus parfaitement qu'ils ont été préalablement empâtés d'une certaine quantité de savon.

§ 347. **Applications.** On emploie dans les fabriques des quantités considérables de savon, tant pour aviver et fixer les couleurs garancées, rouge-turc, rose, violet, etc. (voyez *Passages en savon*), que pour nettoyer les parties blanches d'un tissu imprimé qui se sont salies durant la teinture. On s'en sert aussi pour blanchir les étoffes de laine ou de soie, et on l'applique sur tissu pour réserver soit des parties blanches, soit des parties déjà teintes, mais qui doivent passer de nouveau dans un bain de teinture.

Les fabricants d'indienne, qui consacrent chaque année des sommes assez fortes à l'achat des savons qui se consomment dans leurs établissements, devraient, selon nous, réduire cette dépense en fabricant eux-mêmes le savon dont ils ont besoin; ceux qui sont à proximité des fabriques de bougies stéariques emploieraient l'huile de suif (1), qu'ils n'auraient qu'à faire dissoudre

(1) On appelle huile de suif la partie liquide retirée de la saponification du suif dans la préparation des bougies; ce n'est pas autre chose que de l'acide oléique.

dans la quantité de carbonate sodique strictement nécessaire pour former un savon. Une grande partie de celui qui se trouve actuellement dans le commerce est préparée de cette manière. Les fabricants qui ne sont pas dans ces conditions se serviraient des huiles et des graisses du commerce, en les traitant d'abord par l'acide sulfurique pour les saponifier. Les acides hydro-margarique et hydro-oléique une fois produits et lavés, on n'aurait plus qu'à les dissoudre comme dans l'exemple précédent par le carbonate sodique. Enfin on pourrait encore dans les fabriques obtenir économiquement le savon en traitant directement les corps gras dans une machine autoclave, en tôle forte et sous la pression de 2 à 3 atmosphères, par un mélange de carbonate et d'hydrate sodique en quantité suffisante pour former avec le corps gras un composé défini. Par ce procédé la formation du savon est presque instantanée.

Dans toutes ces préparations, on devrait employer le corps gras en léger excès, pour rendre le savon plus actif. — Du reste on serait toujours libre, si le cas l'exigeait, d'ajouter à ce savon, au moment de l'employer, une quantité convenable de carbonate sodique.

## CHAPITRE IV.

### DE L'ALCOOL, DE L'ÉTHER ET DES HUILES ESSENTIELLES.

§ 348. L'*alcool*, plus généralement connu dans le commerce sous le nom d'*esprit de vin*, est un des produits de la transformation qu'éprouvent les sucres lorsqu'en contact avec la levure de bière, ils subissent l'acte désigné vulgairement sous le nom de fermentation vineuse, et par les chimistes sous celui de fermentation alcoolique.

L'alcool se rencontre, plus ou moins étendu d'eau, dans toutes les liqueurs sucrées qui ont subi cette espèce de fermentation, le vin, la bière, le cidre, etc., et plus concentré, dans les produits de la distillation de ces trois liquides, qui constituent les différentes eaux-de-vie, ainsi que les différents alcools du commerce.

L'alcool contient, outre des huiles essentielles et aromatiques, qui sont sans inconvénient dans les applications qu'on fait de ce liquide, de l'eau en quantité très variable et qu'il est nécessaire de déterminer, puisque la valeur d'un alcool est en raison inverse de la quantité de ce véhicule qu'il renferme. Il existe, pour le dosage des alcools du commerce, des instruments qui ne laissent rien à désirer et que nous devons à M. Gay-Lussac (1).

Les propriétés chimiques de l'alcool et les moyens à employer pour l'obtenir à l'état de pureté étant décrits au long dans tous les traités de chimie, nous passerons directement aux applications qu'on fait de ce produit en toile peinte.

§ 349. **Applications.** L'alcool, par la nature de ses éléments, dissout des substances que l'eau ne peut pas attaquer, et réciproquement l'eau en dissout qui sont insolubles dans l'alcool (gomme). Les corps dont il opère la dissolution sont ceux qui, comme lui, sont riches en charbon et en hydrogène, les résines ainsi que les composés qui s'en rapprochent par leur composition. La propriété dissolvante de l'alcool est mise tous les jours à profit soit pour étudier, soit pour analyser un corps de nature organique, et, en grand, on s'en sert pour dissoudre des matières colorantes insolubles dans l'eau, afin de parvenir à les appliquer sur les tissus (voyez *Fonds orcanette*). On l'emploie aussi pour teindre des fonds de fantaisie. Associé aux acides, l'alcool devient un puissant agent dissolvant, qui agit en outre comme

---

(1) On trouve ces instruments avec toutes les instructions détaillées chez MM. Collardeau et Gay-Lussac, à Paris.

mélange réducteur. Enfin on l'a utilisé pour flamber les toiles destinées à l'impression. En Angleterre, on fait usage dans le même but de l'alcool ou esprit de bois qu'on retire de la distillation du bois dans les fabriques d'acide pyroligneux. (Voyez *Hydrate méthylique*.)

L'alcool entre dans la préparation de l'*éther*, un de ses produits dérivés. Pendant longtemps l'*éther* fut exclusivement préparé dans les laboratoires ; maintenant il se fabrique en grand ; mais celui qui se vend dans le commerce est toujours accompagné d'eau et d'alcool en proportions variables. Pour s'assurer de sa pureté, on le distille au bain-marie dans une petite cornue tubulée et à la tubulure de laquelle on place un thermomètre. — Si pendant l'ébullition le thermomètre ne s'élève pas au-dessus de + 35° et reste invariablement fixé à ce point, l'éther est pur ; si au contraire le point d'ébullition va en s'élevant, l'éther renferme certainement de l'alcool ou de l'eau.

L'éther est trop volatil pour qu'on s'en serve dans les opérations de la teinture, mais on l'emploie comme véhicule pour favoriser la séparation des corps, toutes les fois qu'il s'agit de faire une analyse organique. Il dissout des substances que n'attaque pas l'alcool, et *vice versâ*. — Les graisses, par exemple, qui sont toutes insolubles dans l'alcool, sont solubles dans l'éther.

*Huiles essentielles.* — Parmi les corps qui sont compris dans cette catégorie et qu'on désigne sous le nom générique d'essences, il n'y a que l'essence de térébenthine dont on fasse usage dans l'art de l'impression. Cette essence se trouve dans le commerce; douée d'une odeur pénétrante, elle s'obtient par la distillation des térébenthines brutes, principalement de celles qui sont consacrées à la fabrication de la colophane.

§ 350. **Applications.** Cette essence ne s'emploie que dans des circonstances particulières et en raison du pouvoir dont elle jouit de dissoudre les graisses et les résines. — Anciennement on s'en servait pour nettoyer les toiles huilées (rouge-turc), qui

se trouvaient trop chargées de graisse pour être teintes ; maintenant on l'utilise pour dissoudre ou plutôt pour délayer des corps gras et des résines, afin de les incorporer plus uniformément dans les couleurs.—Elle entre aussi dans la composition des vernis; enfin elle est quelquefois appliquée au vaporisage des couleurs.

## CHAPITRE V.

### *Résines.*

§ 351. On trouve dans le commerce, sous le nom de résines, différentes substances qui, pour la plupart, proviennent des exsudations naturelles ou artificielles de certains arbres. Dans nos pays, on fait à la base des pins et des sapins des incisions d'où s'écoule une matière tantôt fluide qui porte le nom de térébenthine, tantôt molle, sous forme de gruneaux, et que l'on appelle galipot. On retire de ces produits et par divers procédés, 1° la colophane, 2° le brai gras et le brai sec, 3° la poix blanche et la poix noire. (Voyez dans les traités de chimie la préparation de tous ces produits). Comme produits d'exsudations analogues aux précédents, nous retirons des autres climats et d'arbres différents, la *résine copale*, la *résine mastic*, la *résine sandaraque*, la *résine laque*, et beaucoup d'autres encore qu'il est inutile d'énumérer ici. Enfin on extrait directement les résines des organes des végétaux qui les renferment, en faisant macérer ceux-ci dans l'alcool.—On distille alors l'infusion alcoolique, on retrouve la résine pour résidu et on lui fait subir un lavage à l'eau froide.

Les résines ont pour caractères génériques d'être solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau, de se fondre par la chaleur et de ne pouvoir se volatiliser sans se décomposer.

La densité des résines varie depuis 0,92 à 1,2 ; leur consis-

tance n'est pas la même : les unes sont dures et présentent une cassure vitreuse ; les autres, plus ou moins molles selon la quantité d'huile essentielle qu'elles retiennent encore, ne peuvent être réduites en poudre. Ce n'est que dans des circonstances particulières et fort rares qu'on obtient des résines d'une forme cristalline régulière. Comme elles sont généralement solubles dans l'éther, dans l'alcool, dans les huiles essentielles et dans les huiles grasses, on met à profit les particularités qu'elles offrent en présence de ces agents, pour en séparer les principes constitutifs et immédiats. Elles se dissolvent aussi dans l'esprit de bois et dans l'acétone ; le dernier de ces véhicules est celui qui exerce sur elles l'action la plus prononcée.—La résine copale, par exemple, qui n'est que difficilement attaquée par l'alcool, est promptement ramollie et gonflée par l'acétone.

Se comportant comme de véritables acides faibles, elles sont toutes plus ou moins attaquables par les alcalis, et donnent naissance, en raison de leur composition complexe, à des composés salins, en partie solubles et en partie insolubles.—Ces derniers sont décomposés par les acides qui s'emparent de leur base et mettent les résines en liberté.

Quelques acides concentrés dissolvent les résines sans leur faire subir d'altération, tandis que d'autres les modifient plus ou moins. L'acide acétique est du nombre des premiers ; il en dissout un grand nombre, et forme avec elles des solutions qui se prennent en masse par le refroidissement. — C'est au moyen de cet acide qu'on parvient quelquefois à faire cristalliser une résine. Les acides sulfurique et nitrique les dissolvent à froid, et par une élévation de température réagissent sur elles en formant plusieurs produits au nombre desquels figure le tannin artificiel (Hachette).

§ 352. **Applications.** Les résines, étant solubles dans l'alcool, dans les huiles essentielles et dans les huiles grasses, entrent dans la préparation de vernis dont on se sert pour graver les rouleaux à l'eau chaude.—Ces vernis préservent de l'action des

acides les parties du rouleau qui doivent rester blanches. On associe les résines au saindoux ou à d'autres graisses pour constituer des réserves grasses qu'on imprime à chaud sur les tissus qui sont destinés à passer dans les bains chauffés à une température inférieure à celle du point de fusion des résines.

Si la dissolution de la résine copale dans l'alcool était plus facile, il est plus que probable qu'on emploierait ce corps, soit pour constituer des réserves, soit pour faire adhérer au tissu les couleurs d'application qui n'y sont que superposées.—Modifiée par la chaleur, elle se dissout facilement dans l'essence de térébenthine, mais en donnant un vernis coloré.—Pour prévenir cette coloration, on doit réduire en petits fragments la résine copale, la faire gonfler dans l'acétone, et, lorsqu'elle est fortement tuméfiée, la mettre en digestion au bain-marie dans l'huile essentielle de lavande; on obtient de la sorte une solution incolore et aussi concentrée que possible. Cette solution étendue sur une surface quelconque se réduit en lames minces, transparentes, qui offrent toute la résistance du copal. Nous nous sommes assuré que des couleurs très fugaces, le carthame par exemple, imprimées sur la toile avec le vernis, peuvent résister à des bains de teinture bouillants ainsi qu'à des passages en cuves d'indigo sans être altérées. Des solutions de gomme laque et de caoutchouc ont été aussi employées avec succès pour fixer mécaniquement des couleurs sur tissus; nous parlerons de leur préparation à l'occasion de ce genre de fabrication. Enfin la résine entre comme partie constituante dans certains savons employés au blanchiment des toiles de lin.

# CHAPITRE VI.

## MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES.

*Composition. — Action de la chaleur et de la lumière, de l'oxigène et des composés oxidés, de l'hydrogène et des composés hydrogénés, du chlore, du charbon, de l'eau, des acides, des oxides et des sels sur les matières colorantes en général. — État naturel de ces matières ; leur extraction, procédés pour en évaluer la richesse. — Indigo et indigotine ; garance, alizarine, garancine, garanceux ; cochenille et carmine, carthame et carthamine ; bois de campêche et hématine ; bois de Brésil et brésiline ; quercitron et quercitrine, orseille et orcine*, etc.

§ 353. Depuis les temps les plus reculés l'homme fait servir à la coloration des divers tissus dont il se revêt, certains produits que nous trouvons dans le commerce sous la dénomination générique de *matières tinctoriales*.

Ces produits, qui sont tantôt des êtres organisés (kermès, cochenille, etc.), tantôt les parties seulement d'un végétal (racines de garance, écorce debois jaune, bois de campêche, fleurs et feuilles de la gaude, etc.), tantôt enfin le résultat de la préparation qu'on a fait subir à certaines plantes (indigo, pastel, tournesol, etc.), ne peuvent être considérés que comme des matières complexes dont on a à isoler et à séparer la partie véritablement colorante.

Il y a longtemps que l'attention des chimistes s'est arrêtée sur cette importante question ; depuis quelques années surtout ils se sont efforcés de la résoudre dans le but non seulement de concentrer sous un plus petit volume la partie essentielle et colorante des matières tinctoriales, mais encore de l'isoler à l'état de pureté, de se mettre ainsi à même d'en reconnaître les propriétés.

la manière d'être en présence des autres corps, et de pouvoir à l'aide de ces données rattacher à des principes certains les phénomènes si intéressants de la teinture. C'est dans cette vue que M. Chevreul entreprit il y a quelques années une série d'expériences sur l'indigo et sur le bois de campêche, dont il retira deux principes immédiats jusqu'alors inconnus, l'indigotine et l'hématine, qui toutes deux possèdent au plus haut degré toutes les propriétés des substances dont elles sont extraites. C'est encore en expérimentant sur le bois jaune que le même chimiste fit la découverte du *morin blanc*, qui jouit de la singulière propriété de se transformer en jaune sous l'influence de l'air. Enfin, les recherches analytiques de M. Robiquet sur les lichens l'amenèrent à isoler de ces mousses une substance saline incolore, l'orcine, base de la couleur de l'orseille, qui ne devient matière colorante proprement dite qu'autant qu'elle se trouve sous la triple influence de l'eau, de l'ammoniaque et de l'air. Pénétrant à la suite de ces grands maîtres dans le champ nouveau ouvert par leurs travaux aux investigations de la science, plusieurs autres chimistes ne l'ont pas exploré avec un moindre succès, et, par suite, aujourd'hui il est généralement admis que les matières colorantes sont pour la plupart primitivement ou peu colorées, ou même tout-à-fait incolores, tant qu'elles ne sont pas soumises à l'action d'agents chimiques et physiques qui les métamorphosent et leur font contracter les couleurs particulières que nous leur connaissons.

Si les matières tinctoriales sont réellement de nature complexe, et si les principes immédiats qu'elles renferment peuvent exister, les uns à l'état de principes immédiats *colorables*, les autres à l'état de principes immédiats *colorés*, il convient assurément, avant de nous livrer à l'étude spéciale de chacune d'elles, de jeter un coup d'œil sur les propriétés les plus importantes de leurs principes immédiats, en tenant compte des différents états dans lesquels ces principes peuvent se rencontrer, afin de pouvoir mieux étudier les procédés généraux d'ex-

traction qui sont applicables aux matières colorantes, qu'on ait en vue de les isoler dans leur plus grand état de pureté ou seulement sous forme d'extraits plus ou moins riches ; mais, avant de commencer cette étude et pour éviter toute équivoque, nous devons dire un mot des termes que nous emploierons. Toutes les fois que nous parlerons d'une *matière colorante*, nous ferons allusion à un principe immédiat amené à sa plus grande pureté et contribuant à la formation d'une couleur, abstraction faite de l'état *incolore* ou *coloré* dans lequel il peut se présenter à l'œil. Quand il importera de spécifier cet état, les expressions *principe immédiat colorable* ou *principe immédiat coloré* indiqueront, la première que la couleur est à former ou à développer, la seconde que la couleur est toute faite.

*Composition.*

§ 354. Considérées sous le point de vue de la composition, c'est-à-dire du nombre des principes élémentaires qui les constituent et du rapport qui existe entre eux, toutes les matières colorantes renferment du carbone, de l'hydrogène et de l'oxigène, et quelques unes, en outre, du nitrogène (azote). Généralement assez riches en carbone, elles se rapprochent des résines par plusieurs propriétés : cependant beaucoup d'entre elles, très riches en oxigène, s'éloignent de ces mêmes corps et se rapprochent davantage de certaines substances neutres.

*Action de la chaleur et de la lumière.*

§ 355. Des phénomènes que présentent les matières colorantes lorsqu'elles sont soumises à l'influence de la chaleur et de la lumière, les uns, *a*, sont plus spécialement dus à l'action du calorique, les autres, *b*, à celle de ces deux fluides impondérables.

Parmi les effets que produisent la lumière et la chaleur sur les matières colorantes, il y en a qui ne sont que passagers : ainsi l'hématine et la curcumine, en présence de l'un ou de

l'autre de ces agents, changent de nuance, et ne reprennent celle qui leur est naturelle qu'autant qu'on les soustrait à leur influence. Nous nous bornons à signaler ces phénomènes, qui sont de l'ordre de ceux que présentent le soufre, l'oxide mercurique l'acide nitreux et l'iodure mercureux, quand on en élève la température; car on sait que, dans de telles conditions, les trois premiers de ces corps se colorent fortement, que le quatrième, au contraire, perd sa couleur, et que les uns et les autres reprennent leur teinte primitive par le refroidissement.

*a*. Les matières colorantes, de même que toutes les substances organiques, se décomposent à une température élevée : alors leurs éléments se dissocient pour se transformer en des produits plus ou moins complexes, qui se rapprochent d'autant plus des composés inorganiques que la température à laquelle elles ont été soumises était plus élevée. Mais si, au lieu de les chauffer sans ménagement, on a la précaution de n'en élever que peu à peu la température, il en est qui se réduisent en vapeur et se subliment. De ces dernières, les unes se volatilisent par le seul effet de la chaleur (alizarine), les autres ne subissent ce changement d'état qu'en se décomposant partiellement. Dans ce cas, la partie qui se décolore entraîne mécaniquement, en passant à l'état gazeux, la partie non décomposée, qui se sublime alors sous forme de cristaux plus ou moins réguliers (indigotine).

*b*. Outre ces décompositions ou changements d'état que l'action de la chaleur fait éprouver aux matières colorantes, il en est d'autres qui paraissent se confondre avec les altérations que la lumière produit sur elles : ainsi la chaleur et la lumière enlèvent également aux tissus les couleurs dont ils sont imprégnés, comme l'ont établi les expériences de MM. Gay-Lussac et Thénard. Dans le désir d'être fixés sur la nature des phénomènes chimiques dus à la lumière, ces deux savants ont étudié les diverses altérations qu'éprouvent les matières colorantes fixées sur un tissu, selon que celui-ci est exposé à une tempé-

rature plus ou moins élevée, soit dans l'air sec, soit dans l'air humide, en les comparant à celles que ces mêmes matières, placées dans un semblable milieu, subissent de la part de la lumière, et ils ont été amenés par les résultats suivants à reconnaître l'identité de l'action de la lumière et de celle du calorique sur les couleurs.

1° La couleur rose du carthame, qui, décomposée par la lumière, devient d'un blanc sale, subit la même altération par une chaleur de 160° en une heure.

2° La couleur violette du campêche, qui est décomposée par la lumière, devient rousse et terne par une chaleur de 180° en une heure et demie.

3° La couleur rouge de Brésil, qui, décomposée par la lumière, devient presque blanche, est altérée de la même manière par une chaleur de 190° dans l'espace de deux heures.

4° La couleur orange du curcuma, décomposée par la lumière, qui la change en rouille, prend la même couleur en une heure et demie par une chaleur de 200°.

5° Enfin la couleur jaune de la gaude, se changeant en couleur d'ocre par la lumière, subit la même altération en deux heures et demie à 210°.

Voici, du reste, comme MM. Gay-Lussac et Thénard ont opéré :

Introduisant dans un tube en U, chauffé dans un bain d'alliage fusible, un morceau d'étoffe teint de la couleur qu'ils désiraient soumettre à l'épreuve, ils dirigeaient, pendant un certain temps, à l'aide d'une vessie, un courant d'air au travers de ce tube ; puis, retirant l'étoffe, ils appréciaient les dégradations qu'avait subies la couleur dont elle avait été imprégnée.

M. Chevreul, de son côté, a fait sur le même sujet des recherches dont les résultats sont insérés dans les recueils de l'Académie et du Muséum (1). Mais, au lieu de se borner, comme

---

(1) *Mémoires de l'Académie*, t. XVI : *Arch. du Muséum*, t. I.

les chimistes signalés plus haut, à constater les altérations des couleurs en présence de l'air sec et de l'air humide, et de faire abstraction de la nature des tissus sur lesquels elles sont déposées, il crut devoir soigneusement, à l'aide d'un appareil particulier, observer tous les changements qu'éprouvent les couleurs tant de la part de la chaleur que de la part de la lumière, en opérant :

1° Dans le vide;
2° Dans l'air sec;
3° Dans l'air humide;
4° Dans la vapeur d'eau;
5° Dans l'hydrogène

Et en étudiant toujours une même couleur dans ces divers milieux,

1° Combinée au coton;
2° Combinée à la soie;
3° Combinée à la laine.

Sans reproduire ici les nombreuses expériences de M. Chevreul, nous allons en exposer les résultats généraux, nous réservant d'en faire connaître les résultats particuliers quand nous parlerons des applications de chacune des matières colorantes qui ont été l'objet de ses études.

C'est à M. Chevreul que nous devons la connaissance d'un fait ignoré jusqu'à lui, savoir, que la stabilité de la matière colorante varie souvent avec la nature des tissus; en d'autres termes, qu'il est des matières colorantes dont la stabilité est plus grande sur le coton que sur la soie, plus grande sur celle-ci que sur la laine, tandis que d'autres, au contraire, sont plus stables sur la laine que sur la soie, et plus stables sur la soie que sur le coton. C'est encore M. Chevreul qui a constaté que la stabilité d'une matière colorante déposée sur les tissus de même nature varie selon que cette matière colorante est soumise à l'action de la lumière et de la chaleur dans des milieux différents. Mais ce chimiste est arrivé à des résultats tout-à-fait opposés

à ceux de MM. Gay-Lussac et Thénard, en comparant les effets de la chaleur et de la lumière sur les matières colorantes. « Les résultats de mes expériences touchant l'action de la cha- » leur sur les couleurs n'établissent point, dit-il, d'identité en- » tre l'influence de la lumière et celle de la chaleur agissant soit » dans le vide, soit concurremment avec un agent pondérable » sur une même matière colorante fixée à une même étoffe. »

Ces conclusions sont formelles; et l'on aurait lieu de s'en étonner, si l'on ne voyait, en passant en revue les 23 tableaux qui accompagnent les mémoires qu'a publiés M. Chevreul, que les matières colorantes sur lesquelles il a opéré ont toutes été successivement chauffées aux mêmes degrés (150, 160, 180°), tandis qu'au contraire MM. Gay-Lussac et Thénard en ont toujours élevé la température jusqu'au point où leur altération devenait manifeste, en maintenant alors cette température pendant toute la durée de l'expérience. Ainsi, pour détruire les matières colorantes

| | | |
|---|---|---|
| 1° De la gaude. | MM. Gay-Lussac et Thénard ont élevé la température à . . . . . . . . . . | 210° |
| | M. Chevreul seulement à . . . . . . | 180 |
| 2° Du curcuma. | MM. Gay-Lussac et Thénard ont élevé la température à . . . . . . . . . . | 200° |
| | M. Chevreul à. . . . . . . . . . . . . | 180 |
| 3° Du bois de Brésil (la brésiline). | MM. Gay-Lussac et Thénard ont élevé la température à . . . . . . . . . . | 190° |
| | M. Chevreul à. . . . . . . . . . . . . | 180 |
| 4° Du campêche (l'hématine). | MM. Gay-Lussac et Thénard ont élevé la température à . . . . . . . . . . | 180° |
| | M. Chevreul à. . . . . . . . . . . . . | 180 |
| 5° Du carthame (la carthamine). | MM. Gay-Lussac et Thénard ont élevé la température à . . . . . . . . . . | 160° |
| | M. Chevreul à. . . . . . . . . . . . . | 150 |

Les différences de 10, de 20, et même de 30°, que signale le tableau ci-dessus, expliquent suffisamment la divergence des ré-

sultats obtenus de part et d'autre, soit que l'on considère la chaleur comme agent dissociant des principes constitutifs de la matière colorante, soit qu'on l'envisage comme la cause déterminante des phénomènes chimiques qui s'accomplissent aux dépens des éléments du milieu dans lequel se trouve cette matière colorante au moment où elle est chauffée; et nous devons d'ailleurs faire observer que, pour la carthamine, il y a eu concordance entre les résultats obtenus par ces trois chimistes. M. Chevreul a même trouvé que cette matière colorante résiste mieux à l'action de la lumière qu'à celle de la chaleur.

Maintenant, pour s'expliquer les différences de stabilité d'une même matière colorante, selon qu'elle est appliquée à des tissus de coton, de laine ou de soie, il convient de tenir compte des actions chimiques qui peuvent naître du contact de la matière colorante avec ces tissus; car, d'une part, ces derniers n'ont pas tous le même pouvoir réducteur : celui de la laine, par exemple, est plus grand que celui de la soie, et surtout que celui du coton; et d'une autre, les matières colorantes s'oxident ou se désoxident plus ou moins facilement en présence de telle ou telle espèce de tissu, et par suite n'exerceront pas sur chacune d'elles la même action dans une circonstance donnée.

Quelques exemples rendront ces considérations plus claires. Le bleu du sulfate indigotique et celui de l'indigotine sont l'un et l'autre très impressionnables aux agents réducteurs : le premier, mis en contact avec les racines des plantes en végétation, se réduit, passe au vert, et ne revient au bleu que quand il est soustrait à cette influence (voyez notre *Int. à l'Ét.*, p. 555); le second, plus réductible encore, est ramené sur-le-champ par une foule de substances à un état de désoxidation qui le fait passer au vert et au jaune. Cette propriété établie, on est forcé d'admettre qu'au contact des tissus de coton, de laine ou de soie, ces deux matières colorantes ne se comportent jamais de la même manière; que, plus stables sur le coton, qui n'a qu'un faible pouvoir réducteur, elles le seront beaucoup moins, au con-

traire, sur la soie, et surtout sur la laine, qui jouit à un si haut degré du pouvoir désoxidant. Quant à leur stabilité comparative, l'indigotine, dont la réduction est si facile, doit nécessairement s'altérer plus promptement que le sulfate indigotique sur les étoffes de laine. Enfin, comme ces altérations, qui sont provoquées par l'hydrogène de la fibre animale et par l'oxigène de la matière colorante, s'opèrent d'autant mieux que le contact de ces deux corps est plus intime, il est naturel que la vapeur d'eau les favorise.

Si ces propositions et les conséquences qui en découlent sont fondées, elles doivent s'accorder avec les faits observés par M. Chevreul; or, voici comment ce chimiste s'exprime à ce sujet :

« L'*acide sulfo-indigotique* à 160° est peu altérable sur la » soie et sur le coton, il l'est davantage sur la laine. La va- » peur d'eau a une certaine tendance à faire passer au vert » l'acide sulfo-indigotique, surtout sur la laine et sur la soie.

» *Indigotine*. Une température de 160° à 180° a peu d'in- » fluence pour affaiblir l'indigo de cuve sur le coton; elle » en a davantage sur la soie, et il est remarquable que l'in- » digo de cuve s'affaiblit plus que ne le fait l'acide sulfo-indi- » gotique. L'indigo de cuve est non seulement très affaibli sur » la laine à cette même température, mais il tourne au vert avec » une tendance au rouge. »

Ainsi que l'indigotine et le sulfate indigotique, et par les mêmes raisons, le bleu de Prusse, stable sur le coton, ne l'est plus sur la laine.

Les effets de la chaleur et de la lumière colorante sur les matières se compliquent souvent aussi de l'action qu'exercent sur elles non pas seulement les milieux dans lesquels elles sont placées, mais encore les corps qu'elles tiennent en suspension. C'est ainsi que la carthamine, qui, selon M. Chevreul, est plus altérable dans la vapeur que dans le vide et à l'air pur, doit, dans ce cas, selon nous, les altérations qu'elle subit, bien

moins à l'influence de la chaleur qu'à l'action de l'ammoniaque que contient l'eau ordinaire et que M. Chevreul y a constatée lui-même, puisqu'il dit (§ 95) : « Je ne terminerai pas ce cha- « pitre sans faire remarquer que la vapeur qui se dégage d'un « générateur contient, surtout au commencement, une quantité « d'ammoniaque sensible aux papiers réactifs. » La carthamine, en effet, une des matières colorantes les plus fugaces quand elle est isolée, acquiert au contraire, d'après nos expériences, une assez grande stabilité quand elle est déposée sur un tissu associé à un acide gras qui paralyse les effets de l'ammoniaque.

D'après tout ce que nous venons de dire, on voit qu'on aurait tort d'attribuer les altérations qu'éprouvent les matières colorantes soumises à l'influence de la chaleur et de la lumière, à une action directe de ces agents ; qu'on doit admettre, au contraire, du moins dans le plus grand nombre des cas, que ces derniers agissent indirectement, en déterminant des réactions chimiques qui s'accomplissent soit entre les éléments de la matière colorante et ceux de l'étoffe, soit entre une partie de ces éléments et de ceux du tissu et des corps environnants. Dès lors on comprend que, pour apprécier au juste les effets produits sur les matières colorantes par la chaleur et la lumière, il importe de connaître l'état d'oxidation des principes immédiats qui les constituent, celui des substances qui servent à les fixer sur les tissus (mordants), celui enfin des tissus mêmes qu'elles recouvrent, parce qu'alors seulement on peut estimer la part qu'ont chacun de ces corps dans les modifications qui s'opèrent, et démêler ainsi leur action directe de celle qui ne l'est pas.

La lumière n'exerce pas toujours la même action sur les couleurs. Tantôt la destruction d'une matière colorante paraît dépendre de la nature de la lumière à l'influence de laquelle elle est soumise ; tantôt elle semble devoir être attribuée à la présence de corps étrangers qui, physiquement ou chimiquement, peuvent en accélérer ou en retarder l'altération.

A l'appui de la première de ces propositions, nous avons à citer les expériences consignées dans le beau travail de J.-M. Haussmann sur l'indigo. Elles constatent qu'une étoffe teinte en bleu de cuve, exposée en été sur le pré aux rayons du soleil, éprouve une forte décoloration, tandis que, dans les mêmes circonstances et par le plus beau soleil, la même étoffe n'éprouve en hiver qu'une altération à peine perceptible.

A l'appui de la seconde nous avons sous les yeux une étoffe teinte uniformément en bleu, dont la couleur se trouve considérablement altérée par l'effet de la lumière en certaines parties, tandis qu'elle s'est parfaitement conservée en d'autres qu'on avait recouvertes d'une légère couche d'oxide d'étain. On ne peut douter que la lumière n'ait déterminé une action chimique sur cette étoffe partout où elle n'a pas rencontré de corps qui neutralisât ses effets ; car, si elle eût agi directement, l'étain oxidé n'aurait pas empêché l'altération de la couleur. M. Daniel Kœchlin a constaté que le rouge de garance uni à l'alumine mélangée d'une certaine quantité d'oxide d'étain, est infiniment plus stable que quand il est simplement fixé par l'alumine.

A ces deux exemples, dans lesquels la lumière nous semble réaliser une action chimique, nous ajouterons quelques observations qui tendent à prouver que les altérations que subit une matière colorante exposée à ce fluide peuvent aussi être le résultat d'influences purement physiques.

Tout le monde sait qu'en teignant un mordant d'alumine et de fer, imprimé sur tissu dans un bain de campêche, on obtient une couleur noire qui ne laisse rien à désirer pour l'éclat et la vivacité. Si l'on mélange au bain de teinture une certaine quantité de quercitron ou de gaude (matières colorantes jaunes), on obtient également un noir dont le ton est peu différent du premier; mais ces deux noirs, exposés à la lumière, sont loin de conserver la même stabilité : celui qui renferme du jaune est infiniment plus solide que celui qui n'en renferme pas, et cependant les deux principes colorants qui les constituent, pris

isolément, s'altèrent dans des circonstances à peu près semblables. On ne peut expliquer ce fait et beaucoup d'autres du même ordre qu'en admettant que les couleurs absorbent ou réfléchissent inégalement les rayons lumineux et calorifiques, et par conséquent que la présence de la couleur jaune dans le noir fait au campêche, ou absorbe les rayons qui déterminent l'altération de l'hématine, ou en réfléchit qui neutralisent leurs effets. On sait qu'il est établi d'une manière irréfutable aujourd'hui que, parmi les divers rayons qui composent le spectre solaire, il en est qui sont sans action sur les matières colorantes, tandis que d'autres possèdent au plus haut degré le pouvoir de les altérer; tel est particulièrement le rayon violet. (Voyez à ce sujet les travaux de MM. Richter, Bérard, Seebeck et Wollaston, qui se trouvent en extraits dans les divers traités de physique.)

*Action de l'oxigène et des composés oxidés des différents ordres.*

§ 356. L'oxigène exerce sur la plupart des matières colorantes une action toujours prononcée, mais qui diffère suivant leur état d'oxidation, suivant qu'elles sont isolées ou sous l'influence de certains corps, et enfin suivant l'état dans lequel il se trouve lui-même, puisqu'il agit autrement, selon qu'il est libre ou qu'il fait partie d'une combinaison dont il peut être dégagé à l'état naissant.

En envisageant sous le point de vue le plus général les phénomènes auxquels donne lieu l'oxigène en contact avec les matières colorantes, on voit que son action s'exerce tantôt sur un principe immédiat *colorable*, avec lequel il se combine pour engendrer une matière colorante proprement dite, tantôt, au contraire, sur un produit déjà coloré, dont il altère la nature et détruit la couleur, quelle qu'elle soit, pour la transformer en un autre composé ordinairement jaune ou jaunâtre. L'oxigène joue donc, suivant les circonstances, deux rôles opposés, tantôt

développant (1), tantôt détruisant les couleurs. Nous avons tous les jours sous les yeux des preuves de cette double action. Les feuilles des arbres, par exemple, d'un blanc légèrement verdâtre quand elles sortent du bourgeon, passent bientôt successivement, sous la double influence de l'oxigène de l'air et des rayons solaires, à une couleur verte plus ou moins foncée, puis rouge, puis jaune, et finissent par se blanchir en devenant caduques. Les fleurs présentent dans leur développement les mêmes périodes de coloration et de décoloration.

C'est Fourcroy qui, le premier, a signalé cette double action de l'oxigène sur les matières colorantes. « Il m'avait paru, dit-» il (*Annales de chimie*, t. V, p. 80), trop exagéré de regarder » l'air vital (l'oxigène) comme le principe toujours décolorant ; » j'étais depuis longtemps frappé de plusieurs phénomènes de

---

(1) Une opinion très ancienne, et qui attribuait à l'accumulation d'une plus grande quantité de charbon la couleur propre aux matières colorantes, rend assez bien compte du rôle que joue l'oxigène et de la propriété qu'il possède d'engendrer des matières colorantes. — Il nous est, en effet, démontré, par tous les faits observés en chimie organique, que quand la molécule d'un corps est oxidée sans être détruite, le carbone s'y trouve toujours accumulé : ainsi

L'alcool $C^4 H^{12} O^2$ se transforme, quand il s'oxide, en $C^4 H^6 O^3$ et en $H^6 O^3$ qui disparaît ;

L'esprit de bois $C^2 H^6 O^4$ se transforme, quand il s'oxide, en $C^2 H^2 O^3$ et en $H^4 O^2$ qui disparaît.

Nous pouvons encore nous appuyer d'un autre ordre de faits. Si l'on élève la température du bois de 400 à 500°, il s'opère une véritable combustion ; une portion de l'hydrogène et de l'oxigène qui le constituent produit, en se combinant, de l'eau qui s'en dégage, et le bois, résidu de la combustion, est d'un brun plus ou moins foncé. C'est aussi à une combustion lente et à l'élimination d'une certaine quantité d'eau qu'il faut attribuer la coloration du bois pourri ; et, enfin, c'est encore en provoquant la réunion des éléments de l'eau que plusieurs corps avides d'eau, tels que les acides sulfurique et phosphorique, le fluoride borique, noircissent les matières organiques.

« la nature et des arts qui me portaient à penser que l'air vital « influait sur la coloration de quelques matières végétales. »

Après avoir passé en revue des faits déjà acquis à la science, et exposé le résultat de ses propres expériences, qui portaient principalement sur la matière colorante des quinquinas, Fourcroy se résume en disant (p. 90 et 91 du volume déjà cité) :

« Il me paraît prouvé par les faits que j'ai recueillis et par les expériences dont je n'ai donné ici que les résultats les plus généraux :

« 1° Que l'oxigène, combiné aux substances végétales, en change la couleur ;

« 2° Que les proportions de ce principe font varier les nuances des matières végétales colorées ;

« 3° Que ces nuances suivent des espèces de dégradation depuis les couleurs les plus foncées jusqu'aux plus claires, et que l'extrême de celles-ci est la décoloration la plus complète ;

« 4° Que cette dégradation n'a pas lieu dans plusieurs matières végétales, comme M. Berthollet l'a annoncé ;

« 5° Que plusieurs couleurs végétales, rouges, violettes, pourpres, marrons, bleues, sont dues à des proportions diverses d'oxigène ; mais qu'aucune de celles-là n'est entièrement saturée de ce principe ;

« 6° Que cette saturation complète donne le plus souvent des couleurs jaunes qui sont les moins altérables de toutes ;

« 7° Que non seulement les matières végétales colorées par l'oxigène changent de couleur suivant les proportions de ce principe, mais qu'elles changent aussi de nature, et qu'elles se rapprochent d'autant plus de l'état résineux qu'elles sont plus voisines de la couleur jaune ;

« 8° Enfin, que telle est la cause de l'altérabilité des rouges, des bruns, des violets tirés des végétaux ; qu'il existe un moyen de les fixer, de les rendre durables, en les imprégnant d'une certaine quantité d'oxigène par le moyen de l'acide muriatique oxigéné (chlore), et en imitant par ce procédé celui de la nature,

qui ne prépare jamais les couleurs fixes et permanentes que dans les corps exposés longtemps au grand air. »

On voit donc que ce chimiste s'attachait à combattre l'opinion trop exclusive, émise par Berthollet, que l'oxidation d'une matière colorante en entraîne toujours la décoloration.

Le mémoire de M. Kuhlmann, intitulé : *Considérations sur l'influence de l'oxigène dans la coloration des produits organiques*, et inséré dans les *Annales de chimie et de physique*, t. LIV, p. 291, reproduit les conclusions de Fourcroy, comme il en reproduit à peu près toutes les expériences.

Donnons maintenant quelques détails touchant l'action de l'oxigène et des composés oxidés sur les matières colorantes.

§ 357. *Action de l'oxigène sur les principes colorables.* — Cette action peut avoir lieu : *a* par le seul fait du contact du principe colorable et de l'oxigène ; *b* par le contact de ces deux corps avec l'intervention d'une base salifiable alcaline ; *c* par le même contact avec le concours simultané d'une base salifiable et de l'ammoniaque.

*a*. Tous les teinturiers savent qu'une toile trempée dans une cuve montée avec l'indigo reste jaune-verdâtre tant qu'on la tient à l'abri du contact de l'air, et qu'au contraire, dès qu'elle est soumise à l'influence de cet agent, elle passe au bleu, en absorbant de l'oxigène. Ils savent de même qu'exposé à l'air, le bois de campêche, mouillé et humecté, perd sa couleur naturelle (orange), et passe au violet foncé, constituant alors ce qu'on appelle le *campêche préparé*. Qui n'a pas remarqué que la garance exposée à l'air prend une teinte plus foncée, et que la plupart des sucs végétaux, et notamment les sucs du pastel, de la betterave, de la pomme de terre et du sumac, sont dans le même cas ? Dans toutes ces circonstances, il y a combinaison de l'oxigène avec un principe incolore et formation d'une couleur plus ou moins foncée.

*b*. L'hématine, la brésiline, la carmine, la matière colorante bleue de la violette, et jaune des écorces textiles, combinées aux

alcalis avec les précautions que nous avons recommandées à l'occasion de l'acide gallique (p. 268), donnent naissance à des combinaisons qui sont incolores ou peu colorées tant qu'on les tient à l'abri du contact de l'air, mais qui, exposées à l'influence de ce gaz, qu'il soit libre ou mélangé à d'autres fluides élastiques, développent, en absorbant l'oxigène, toute la série des nuances propres à chacune de ces matières colorantes. Mise en contact avec l'air, la matière colorante de la garance avec le concours d'une base alcaline (la potasse, la soude ou la chaux), absorbe l'oxigène du milieu, et se transforme en un composé peu soluble qui a perdu la propriété de teindre les mordants de fer.

Plusieurs de ces faits, signalés pour la première fois par M. Chevreul à l'attention des chimistes, établissent d'une manière évidente l'influence d'une base salifiable sur l'absorption de l'oxigène par les matières colorantes.

*c*. Les observations de M. Robiquet touchant l'action de l'ammoniaque sur l'acide gallique (voyez § 292), celles du même auteur, de MM. Heeren, Kane et Stase, sur les principes retirés des lichens et des racines de plusieurs arbres, prouvent d'une manière évidente que, sous la double influence de l'air et de l'ammoniaque, quelques principes incolores, tels que l'orcine, la phlorizine, etc., se transforment en s'assimilant de l'azote et de l'oxigène, en de véritables matières colorantes.

§ 358. *Oxigène et composés oxidés en contact avec les principes immédiats colorables.* — Il est entendu que nous ne ferons mention ici que des composés riches en oxigène qui résultent de la combinaison indirecte d'un radical simple ou complexe avec cet agent comburant. Ce sont, parmi les bases, les oxides des métaux précieux ; parmi les suroxides, les suroxides manganique et plombique ; parmi les composés qui jouent le rôle d'acides, les acides chlorique, chloreux, nitrique, nitreux, iodique, bromique, manganique, chromique et ferrique ; parmi les sels, en ayant égard à la base, les sels qui renfer-

ment les oxides des métaux précieux, ainsi que les oxides cuivrique, manganique, ferrique, uranique, et en ayant égard aux acides, les sels formés par les acides chromique, vannadique, manganique, ferrique, chlorique, chloreux, iodique et bromique.

Quand un oxide réductible est en contact avec un principe colorable, il lui abandonne tout ou une partie de son oxigène, et il y a alors formation de deux nouveaux corps, un principe coloré et un métal ou un oxide inférieur, qui restent, l'un ou l'autre, avec le principe coloré. Une réaction du même genre s'opère entre les acides métalliques, qu'ils soient libres ou à l'état de sels acides, et un principe colorable. Celui-ci s'empare de l'oxigène, et se transforme en une matière colorée qui s'unit à l'oxide qui provient de la réduction partielle de l'acide métallique. Quand on traite la catéchine par l'acide chromique ou par le bichromate potassique, elle s'oxide et se transforme en un composé coloré qui reste uni au suroxide chromique $\ddot{Cr}$. Il en est de même de l'hématine. Sous l'influence de cet acide, elle s'oxide et forme une matière colorante bleue qui, s'unissant aussitôt à l'oxide $Cr\,O^2$, qui est brun, donne un composé noir d'une grande stabilité (noir au chromate). En présence des sels cuivriques (de l'acétate en particulier) et des sels ferriques, ces mêmes principes colorables s'oxident et donnent naissance à des laques dont la constitution n'est point encore connue. Qu'on mette, par exemple, le principe colorable de la garance en contact avec l'acétate cuivrique, il se forme sur-le-champ un précipité coloré (laque), qui contient du cuivre, de l'oxigène, du carbone et de l'hydrogène, c'est-à-dire les éléments de la matière colorante, et qui peut être représenté,

Soit comme une combinaison d'oxide cuivrique et du principe colorable,
Soit comme une combinaison d'oxide cuivreux et du principe colorable oxidé,
Soit enfin comme une combinaison du cuivre métallique et du même principe colorable oxidé.

De ces trois hypothèses, la plus vraisemblable est la dernière.

attendu que de tous les agents capables de mettre en évidence l'oxide cuivrique, il n'en est aucun qui le décèle dans cette laque. Car c'est en vain que nous avons employé le sulfide hydrique et le sulfure ammonique dans le but de sulfurer l'oxide cuivrique, pour arriver à la séparation de la matière colorante au moyen de l'alcool, et ce n'est pas moins vainement que nous avons traité cette laque par un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, et par un mélange d'alcool et de chloride hydrique; ce n'est que par une incinération qui en a détruit la partie organique que le cuivre a pu y être mis en évidence. Quant aux laques produits de l'action des sels ferriques sur le campêche, la cochenille ou la phlorizine, elles ne sont pas des combinaisons pures et simples de ces matières colorantes avec l'oxide ferrique, mais des combinaisons formées de ces matières oxidées et d'un oxide particulier du fer, puisqu'il se produit toujours, durant la réaction, une certaine quantité d'oxide ferreux.

§ 359. *Oxigène et composés oxidés en contact avec les principes immédiats colorés.* Lorsque l'oxigène a oxidé partiellement l'indigotine blanche, l'hématine blanche et le morin de même couleur, pour transformer la première de ces substances en indigotine bleue, la deuxième en hématine bleue, la troisième en morin jaune, rien ne s'oppose à ce que ces corps, placés dans des conditions convenables, ne reprennent leur couleur primitive; mais si l'oxigène exerce sur eux une action plus complète, ils changent de nature et se convertissent en de nouveaux corps, quelquefois jaunes, qui ne peuvent jamais revenir à leur premier état.

Toutes les fois que l'oxigène est libre, il n'a d'action sur les principes colorés qu'autant qu'ils sont sous l'influence de la chaleur et de la lumière, qui remplissent, dans ce cas, le rôle d'agents provocateurs; mais quand l'oxigène est naissant, ou même qu'il se rencontre dans une combinaison formée indirectement dont il peut être isolé, il suffit d'un simple contact pour que les principes colorés soient aussitôt oxidés et détruits. Tels sont les phénomènes que produisent en effet :

1° L'eau oxigénée, qui les brûle en leur cédant instantanément une partie de son oxigène ;

2° Un mélange de chlore et d'eau, dans lequel l'eau se trouve décomposée d'après l'équation $Cl^4 + H^2O = Cl^2 H^2 + O$, et l'oxigène naissant mis en liberté ;

3° Les acides chloreux et hypochloreux, qui, par la facilité avec laquelle ils abandonnent leur oxigène, détruisent la matière colorante la plus stable (le rouge-turc) ;

4° Les acides chromique et manganique, qui, formés indirectement, cèdent leur oxigène avec non moins de facilité ;

5° Un mélange de chloride hydrique et des suroxides manganique et plombique, qui, donnant naissance au chlore, met en définitive l'oxigène en liberté sous l'influence de l'eau ;

6° Les acides tartrique, citrique et oxalique en présence du suroxide manganique, qui, passant à l'état d'oxide manganeux, abandonne son oxigène ;

7° Ces mêmes acides en présence du chromate potassique, qu'ils décomposent en mettant l'acide chromique en liberté ;

8° Le chloride hydrique en présence du chromate potassique et de l'eau, dont la destruction réciproque produit du chlore qui décompose l'eau et met l'oxigène en liberté ;

9° Le chloride hydrique en présence du chromate plombique et de l'eau, dont les effets sont les mêmes que ceux du chloride hydrique en présence du chromate potassique et de l'eau ;

10° Le chloride hydrique en présence du chlorate potassique et de l'eau ;

11° L'acide nitrique, qui, sans action sur quelques matières colorantes, agit sur d'autres différemment, suivant qu'il est plus ou moins concentré ;

12° L'acide nitreux ;

13° Le chlorure stanneux et le chlorate potassique, qui, par leur mélange et dans des conditions déterminées, donnent naissance à l'acide chloreux, un des plus puissants agents décolorants ;

14° Le chlore et les hydrates alcalins.

Tous ces agents de décoloration, à l'exception d'un seul (l'eau oxigénée), sont employés dans les arts. Il en est d'autres encore, comme le brome, l'iode, et quelques uns de leurs composés, qui se comportent à la manière du chlore et de ses dérivés; mais nous n'en dirons rien, vu leur prix plus élevé et leur action relativement plus faible sur les principes colorants.

L'étude de l'oxidation des matières colorantes est une des plus importantes pour la teinture et pour l'impression des tissus, et nous ne doutons pas que, quand nos connaissances seront plus étendues dans cette intéressante partie de la science, on ne parvienne, tant à produire une foule de nuances nouvelles, qu'à rendre stables des couleurs envisagées aujourd'hui comme fugaces. Mais jusqu'ici on est loin d'avoir découvert toutes les conditions dans lesquelles s'oxident les matières organiques en général; on ne connaît que celles où des agents riches en oxigène déterminent de brusques oxidations, et l'on ignore presque complétement les circonstances dans lesquelles des corps en apparence incapables de céder leur oxigène, produisent cependant les composés oxidés les plus avancés. Ainsi, avant que nous eussions découvert l'action de l'hydrate potassique sur l'acétone, et démontré que l'eau agit, dans ce cas, comme un véritable agent oxidant qui transforme 1 équivalent d'oxide carbonique en acide carbonique à mesure que 1 équivalent d'hydrogène le remplace, qui aurait pensé à reconnaître à l'eau un tel pouvoir, ou à la croire capable, soit d'oxider le sucre pour le transformer en acide oxalique, soit d'oxider l'alcool pour le transformer en acide acétique?

De même le sucre de raisin (glucose) se distingue éminemment du sucre de canne par ce caractère, qu'il est oxidé sous la double influence d'un sel cuivrique et de l'oxide potassique employé en excès, tandis que le sucre de canne ne l'est pas dans les mêmes circonstances. Or, pour que ce dernier jouisse de la même propriété que le premier, que faut-il? simplement le soumettre

quelques instants à l'influence physique d'un peu d'acide sulfurique ou de tout autre acide.

De même aussi l'oxide aurique peut être en combinaison avec les acides citrique et tartrique sans les altérer ; mais fait-on intervenir une base salifiable puissante, telle que l'oxide potassique ou sodique, ces acides sont oxidés, et l'or réduit se précipite à l'état métallique. Il ne faut donc qu'une base salifiable pour déterminer cette oxidation, et cependant ne paraissait-il pas plus juste de croire que cette base dût plutôt empêcher que favoriser cette altération?

Enfin l'alcool et l'un des dérivés de l'oxidation de ce corps, l'acide acétique, peuvent être mis en présence de la potasse caustique à la température ordinaire, et même à celle de 100°, sans être altérés, et cependant l'aldéhyde, qui est un produit intermédiaire entre l'alcool et l'acide acétique, est oxidé sur-le-champ dans les mêmes circonstances, et transformé en une véritable résine.

Il n'est pas douteux que tous les jours des phénomènes de ce genre ne s'accomplissent sous nos yeux dans les ateliers de teinture; mais notre attention ne s'y arrêtant pas, ils passent inaperçus.

Du reste, on ne doit pas perdre de vue qu'un corps en contact avec un autre peut le préserver de l'oxidation, soit par l'influence électrique qu'il exerce sur lui, soit parce qu'il n'a pas la même tendance à s'unir à l'oxigène, soit enfin parce qu'engagé dans une combinaison, il y joue le rôle ou de base où d'acide. On a un exemple du premier cas dans le morceau de zinc qui, uni à une lame de cuivre, la garantit de l'action corrosive de l'eau de la mer; du deuxième, dans l'obstacle qu'opposent l'acide arsénieux et les chlorures stanneux et mercureux à l'action des agents décolorants les plus énergiques sur l'indigo; et du troisième, dans l'oxide manganeux, que son union avec les acides rend indifférent à l'action de l'oxigène, tandis qu'en contact avec la potasse ou avec la soude, il absorbe une nouvelle

quantité de ce gaz pour passer à l'état de suroxide ou d'acide manganique, ou même d'acide hypermanganique.

*Action du chlore, du brome et de l'iode.*

§ 360. Le chlore agit directement ou indirectement sur les matières colorantes. *Directement*, lorsque, sous l'influence de la lumière solaire, et privé de toute humidité, il se trouve en contact avec une matière colorante également sèche. Une partie de l'hydrogène de celle-ci disparaît alors, et peut être remplacée par un volume de chlore, qui tantôt correspond au volume de l'hydrogène qui a disparu, tantôt est sans aucun rapport avec lui. (Voyez les nombreux mémoires publiés au sujet de l'action qu'exerce le chlore sur l'indigo.) *Indirectement*, lorsque le chlore est à la fois en contact avec une matière colorante et avec l'eau; car, dans ce cas, le chlore, agissant sur l'eau, en absorbe l'hydrogène, met l'oxigène en liberté, et par suite oxide la matière colorante, qui, suivant la quantité de chlore, ou passe de l'état de principe colorable à celui de principe coloré, ou est complétement détruite. Un exemple fera mieux saisir cette double action du chlore. L'indigo bleu, bien desséché et finement pulvérisé, reste complétement insensible à l'action du chlore avec lequel il est en contact, quand celui-ci est également sec et que ces deux corps sont à l'abri de la lumière. A la lumière diffuse, il s'altère légèrement en donnant naissance à la longue à une certaine quantité de chloride hydrique. Il se détruit promptement, au contraire, sous l'influence de la lumière solaire. Traité par un excès de chlore humide, l'indigo blanc passe successivement au bleu, puis au jaune.

On a souvent agité la question de savoir si le chlore agit dans le blanchiment à la manière de l'oxigène sur les matières colorantes : nous verrons, lorsque nous nous occuperons de cette partie de la fabrication, de quelle manière elle a été résolue.

Le brome et l'iode se comportent comme le chlore, mais leur action est infiniment moins énergique.

*Action de l'hydrogène et des corps simples ou composés avides d'oxigène.*

§ 361. Les phénomènes que présentent l'hydrogène et les corps simples ou composés avides d'oxigène, en agissant sur les matières colorantes, ne sont pas moins intéressants que ceux auxquels l'oxigène donne naissance. Leurs effets différents et les résultats qu'ils déterminent, permettent souvent au fabricant de faire passer un principe immédiat de l'état de *principe coloré* à celui de *principe colorable*, ou d'un état où il est impropre à la teinture, à un autre où il se prête à la production de toutes les nuances qu'il peut donner.

Jusqu'à présent aucune expérience n'établit que l'hydrogène libre soit capable d'exercer une action directe sur les matières colorantes; mais il est reconnu qu'à l'état naissant, ce gaz ou un de ses composés non oxigéné, désoxide les matières colorantes ou forme avec elles des combinaisons toutes particulières.

Ce n'est que sur les principes colorés qu'on a constaté ces phénomènes de réduction, et l'on ignore comment agissent les corps avides d'oxigène sur les principes colorables; il est cependant des altérations qu'éprouvent ces derniers, quand ils sont soumis à l'influence d'agents réducteurs, qu'on ne peut s'expliquer qu'en admettant aussi une action de l'hydrogène. (Voyez *Indigo*.)

Quant aux principes colorés, à mesure qu'ils sont soumis à cette influence, ils sont réduits et forment des combinaisons d'un ordre à part, en perdant toute ou partie de leur couleur.

Les matières colorantes se désoxident ou s'unissent toujours à l'hydrogène ou à une de ses combinaisons en changeant de couleur, lorsqu'elles se trouvent en contact :

1° Avec des matières organiques en état de fermentation et particulièrement de fermentation muqueuse. L'indigo, par exemple, comme tous les teinturiers le savent, se désoxide

et se dissout dans une cuve montée à l'urine putréfiée, et aucun chimiste n'ignore que la teinture de tournesol, renfermée dans un flacon, subit avec le temps une espèce de fermentation qui la désoxide et la maintient incolore jusqu'à ce qu'elle soit de nouveau exposée à l'air.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2° Avec le phosphore et une base salifiable alcal. | (potasse, | soude | ou chaux). | |
| — l'arsenic | id. | id. | id. | id. |
| — l'antimoine | id. | id. | id. | id. |
| — l'étain | id. | id. | id. | id. |
| — le sulfide phosphoreux | id. | id. | id. | id. |
| — le sulfide arsénieux | id. | id. | id. | id. |
| — le sulfure antimonieux | id. | id. | id, | id. |
| — l'oxide ferreux | id. | id. | id. | id. |
| — l'oxide stanneux | id. | id. | id. | id. |

— le zinc et un acide étendu d'eau.
— un mélange d'acide sulfurique et d'alcool.
— un mélange d'acide sulfurique et d'éther.
— un mélange d'oxides alcalins et de matières organiques.
— l'alcool et l'éther.

L'action de ces corps réducteurs sur les matières colorantes a été expliquée de diverses manières : les uns soutiennent qu'avides d'oxigène, ils s'emparent directement d'une portion ou de la totalité de celui que renferment les matières colorantes ; les autres, qu'ils agissent physiquement et déterminent la décomposition de l'eau en s'emparant de l'oxigène et en mettant l'hydrogène en liberté. Dans cette dernière hypothèse, l'hydrogène enlèverait l'oxigène de la matière colorante en réduisant celle-ci, ou bien se combinerait avec le principe coloré pour former un composé hydrogéné.

Indépendamment de ces agents réducteurs des matières colorantes, dont nous venons de parler, deux autres, le sulfide hydrique et l'acide sulfureux, ont fixé d'une manière toute particulière l'attention des chimistes.

La découverte de la manière dont se comporte le premier de

ces corps est due à M. Chevreul. Voici une des expériences que rapporte ce chimiste, au § VI d'un mémoire qu'il présenta en 1810 à l'Institut : il fit passer un courant de gaz sulfide hydrique au travers d'une dissolution d'hématine, qui, une fois saturée de gaz, devint jaune, et introduite alors dans un flacon bouché à l'émeri et entièrement rempli, s'y conserva dans le même état pendant quelques jours, puis se décolora tout-à-fait. Désirant connaître l'état dans lequel se trouvait le sulfide hydrique au sein de la dissolution décolorée, il introduisit dans un tube aux 2/3 plein de mercure, la quantité de cette dissolution nécessaire pour le remplir entièrement, renversa ce tube dans un bain de mercure, chauffa, au moyen d'un fer rouge, la partie supérieure où s'était portée la solution aqueuse, éleva la température de celle-ci juqu'à l'ébullition, et vit le gaz sulfide hydrique s'en séparer peu à peu pour venir occuper la partie supérieure du tube. A ce moment, la couleur de l'hématine, dont la combinaison avec le sulfide hydrique était détruite, reparut, mais pour disparaître bientôt par suite de la combinaison nouvelle qu'amena le refroidissement.

Une autre expérience confirma ces résultats. Cette même solution d'hématine, décolorée par le sulfide hydrique, ayant été saturée de potasse (bien entendu à l'abri du contact de l'air), abandonna le sulfide hydrique qu'elle contenait à la base alcaline, et l'hématine se représenta avec toutes ses propriétés primitives, mais en combinaison avec l'excès de potasse.

C'est en s'appuyant de ces deux expériences que M. Chevreul a formulé la proposition « que la décoloration de l'hématine par le sulfide hydrique (hydrogène sulfuré) est le résultat d'une combinaison de ces deux corps, et qu'elle n'est pas produite par une désoxidation. »

Quant à l'acide sulfureux, dont on fait depuis si longtemps usage pour blanchir (soufrer) la soie, la laine et la paille des chapeaux, il résulte des expériences de M. Lafolie et de M. Kuhlmann sur cet acide, qu'il n'est point agent décolorant

aux mêmes conditions que le chlore ou l'oxigène, qu'il ne fait que les modifier. En effet, que l'on plonge, comme l'ont fait ces chimistes, une rose rouge dans un flacon plein d'acide sulfureux, elle deviendra blanche en peu d'instants, et conservera cette couleur, même à l'air; mais, plongée dans une atmosphère de chlore, elle reprendra instantanément sa couleur naturelle, sous l'influence de ce corps, qui transformera l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Quiconque a suivi un cours de chimie a pu voir la décoloration que l'on fait subir aux violettes au moyen du gaz sulfureux, et leur coloration en vert lorsqu'on les plonge, ainsi décolorées, dans un flacon rempli de gaz ammoniac qui, saturant l'acide, ramène d'abord la couleur au violet, puis la fait passer au vert.

Celui qui fait métier d'enlever les taches décolore par l'acide sulfureux un bout du ruban rouge, et le ramène à sa couleur primitive par l'emploi d'un merveilleux savon qui, lui aussi, a la propriété de saturer l'acide sulfureux.

Toutes ces expériences prouvent que l'acide sulfureux forme une espèce de combinaison avec les matières colorantes, et qu'il suffit de détruire ou d'enlever cet acide pour faire reparaître, avec toutes les propriétés qui la caractérisent, la couleur qu'il avait modifiée.

*Action du carbone.*

§ 362. De tous les phénomènes dont l'étude des matières colorantes nous rend témoins, il n'en est pas de plus curieux et de plus dignes d'occuper l'attention des fabricants, que ceux qui se réalisent quand le charbon est en contact avec les liquides colorés. Ce corps, employé dans un état convenable (1), jouit en

(1) Le charbon s'offre à nous sous une infinité d'états : tantôt il est dense et transparent (diamant et graphite), et dans ce cas il est impropre à décolorer : tantôt il est plus ou moins spongieux, léger et terne

effet, comme on le sait, de la propriété de décolorer un bain de teinture quelconque, de s'emparer des molécules de la matière colorante, de rendre celle-ci insoluble, et de se comporter enfin en sa présence comme en présence des gaz, qu'il condense sans en changer la nature. Cette propriété décolorante que possèdent particulièrement les charbons poreux est aussi naturelle, mais à des degrés différents, à beaucoup d'autres corps, notamment aux oxides métalliques, en tête desquels il faut placer les oxides aluminique, stannique, ferrique, plombique, etc.; et ce qui est très remarquable, c'est que le pouvoir décolorant de ces diverses substances paraît être en relation avec celui qu'elles possèdent de s'unir aux tissus pour constituer ce qu'on appelle des mordants et des couleurs.

*Action de l'eau.*

§ 363. Quand les matières colorantes sont en contact avec l'eau, elles peuvent, si elles sont à l'état *colorable*, s'emparer de l'oxigène qui s'y trouve en dissolution et subir une véritable oxidation.

Il ne saurait être question ici de ce genre de phénomènes, que nous avons déjà traité en parlant de l'oxigène. Nous nous bornerons à dire que l'eau agit sur un grand nombre de principes immédiats, comme un véhicule capable de les dissoudre et de les faire passer à l'état liquide.

Les matières colorantes peu riches en oxigène, telles que l'indigotine, sont complétement insolubles dans l'eau. Celles qui en renferment un plus grand nombre d'équivalents, ou, ce qui revient au même, celles qui sont moins charbonneuses, sont plus ou moins solubles dans ce véhicule. L'alizarine et la lutéoline, qui ne contiennent que 5 équivalents d'oxigène, y sont

---

(tel est celui qu'on obtient par la calcination des matières organiques en présence des substances salines), et alors il jouit d'un pouvoir décolorant qui est en rapport avec la porosité de ses particules.

très peu solubles. La brésiline et l'hématine, qui en contiennent plus que les deux matières précédentes, y sont au contraire très solubles.

Quoique les matières colorantes les plus oxidées soient aussi les plus solubles dans l'eau, nous nous garderons bien de dire que leur solubilité croît avec la quantité d'oxigène qu'elles absorbent, car l'observation conduit à une conséquence tout opposée. Elle fait voir, en effet, qu'une matière colorante devient généralement moins soluble en s'oxidant, par suite, soit d'une condensation qui résulterait de l'oxidation, soit d'un dédoublement de la molécule.

Lorsque l'eau agit sur les matières colorantes de manière à les dissoudre, on observe des phénomènes dignes de la plus sérieuse attention, dépendants de la nature de l'eau, et par conséquent des principes constituants qu'elle tient en dissolution.

On doit dire en thèse générale qu'une matière colorante soluble dans l'eau y devient insoluble tant que cette dernière reste chargée de certains sels. Nous aurons, du reste, occasion de faire ressortir l'influence de cette propriété qu'ont les matières colorantes de devenir insolubles dans l'eau chargée de sels, quand nous parlerons de la purification du carmin d'indigo (acide sulfo-indigotique), ainsi que de l'extraction de la matière colorante de la garance.

Nous étudierons l'action que l'eau, à l'état de vapeur, exerce sur les matières colorantes, en traitant des couleurs fixées par la vapeur d'eau.

### *Action des oxides sur les matières colorantes.*

§ 364. En faisant abstraction ici des phénomènes d'oxidation et de désoxidation que les bases salines (oxides métalliques) sont dans le cas de produire, soit directement, soit indirectement, sur les matières colorantes, ainsi que nous l'avons déjà vu précédemment, on peut dire que toutes sont capables de former de véritables composés salins, en s'unissant aux matières co-

lorantes, pourvu que celles-ci soient au degré d'oxidation voulu, car il en est, comme l'indigotine, qui ne jouissent de cette propriété qu'autant qu'elles sont à l'état *colorable*. En général, à l'état *coloré*, toutes circonstances égales d'ailleurs, les matières colorantes se prêtent moins facilement à des combinaisons de ce genre, et c'est sans doute là une des causes qui ont fait échouer les nombreuses tentatives qu'on a faites en vue d'imprimer sur tissus certaines matières colorantes en couleurs d'application solides.

Le plus souvent, pour déterminer la combinaison d'un oxide avec une matière colorante, il suffit de mettre la solution aqueuse de cette dernière en contact avec l'oxide, qu'il soit soluble ou non; la réaction, si elle n'a lieu complétement à froid, s'accomplit presque toujours à chaud. Les oxides qui, dans de pareilles circonstances, ne s'unissent pas à la matière colorante, sont ceux qui éprouvent sous l'influence de la chaleur des modifications physiques, ou qui, d'hydratés qu'ils étaient, deviennent anhydres et perdent ainsi la propriété de former des combinaisons. Les oxides aluminique, ferrique, chromique et stannique sont dans ce cas. A l'état anhydre, ils peuvent être chauffés et maintenus indéfiniment en contact avec des matières colorantes sans se combiner avec elles ; à l'état hydraté, au contraire, ils jouissent, ainsi que les oxides calcique, barytique, strontique, zincique, plombique et stanneux, de la faculté de s'emparer de la matière colorante tenue en dissolution dans un bain de teinture, et de rendre celui-ci tout-à-fait incolore.

Les bases alcalines, telles que les oxides potassique, sodique, lithique, ammonique, et quelquefois même l'oxide calcique, produisent avec les matières colorantes des composés colorés et toujours solubles, à moins qu'ils n'aient été formés sous l'influence d'une dissolution saturée de sel, attendu qu'alors l'excès de ce sel étranger peut les rendre insolubles.

Pour réaliser descombinaisons insolubles et bien définies, on ajoute à une dissolution de la matière colorante le sel qui

contient la base que l'on veut lui associer. Quatre cas différents peuvent alors se présenter :

Ou la matière colorante n'existe en dissolution qu'à la faveur d'une base alcaline avec laquelle elle forme un sel soluble, et alors un sel ajouté à une pareille dissolution provoque toujours une double décomposition, et par suite la formation d'un composé insoluble de la matière colorante ; c'est ainsi que, si l'on ajoute à une solution d'*indigoture calcique* du chlorure stanneux, il y a formation d'indigoture stanneux insoluble et de chlorure calcique soluble.

Ou la matière colorante est soluble par elle-même et le sel ajouté basique ou pouvant jouer le rôle de base ; alors la matière colorante s'empare d'une partie de l'oxide, et forme avec lui un composé insoluble qui se précipite ; c'est ainsi que l'acétate triplombique, mélangé à des dissolutions de matières colorantes, décolore un très grand nombre de dissolutions colorées en leur cédant une portion de sa base et en passant lui-même à l'état d'acétate neutre.

Ou la matière colorante, soluble aussi par elle-même, est mélangée à la dissolution d'un sel neutre qui possède la double propriété d'absorber à froid et sans se troubler une certaine quantité d'alcali, et de se troubler, au contraire, à chaud, en donnant naissance à un sel basique capable de s'emparer de la matière colorante ; c'est ainsi qu'en ajoutant, pour former des laques bien définies, à une solution de matière colorante une solution d'alun saturée à froid de carbonate potassique ou sodique, ou d'acétate potassique ou plombique (1), on obtient un mélange qui peut, suivant son degré de saturation, commencer à se troubler déjà à 60°, en donnant naissance à un précipité formé de sulfate tri-aluminique qui entraîne avec lui la matière colorante.

---

(1) Quand la solution d'alun est saturée par l'acétate plombique, il se forme un précipité de sulfate plombique qu'il faut préalablement séparer par le filtre.

Ou la matière colorante, soluble par elle-même, est mélangée d'un sel soluble qu'on décompose par une base plus puissante (potasse, soude ou carbonate de ces bases), et dans ce cas l'oxide déplacé entraîne avec lui la matière colorante en la précipitant sous forme de laque ; c'est ainsi qu'on prépare un grand nombre de laques. Toutefois devons-nous faire remarquer que ce moyen, qui est le plus économique, n'est pas celui qui fournit les laques les plus brillantes.

Dans toutes ces combinaisons, les matières colorantes remplissent si bien la fonction de véritables acides, qu'elles ne peuvent en être extraites que par l'intervention d'acides plus puissants qui les déplacent.

Haussmann a fait des expériences que nous rapporterons plus tard et qui démontrent, 1° qu'une même matière colorante se combine plus volontiers à tel oxide qu'à tel autre, et que, toutes circonstances égales d'ailleurs, en présence de l'oxide aluminique et de l'oxide ferrique, elle s'associe de préférence au premier de ces mordants (1) ; ce qui, du reste, n'a rien d'étonnant, puisque, comme nous l'avons énoncé précédemment, l'oxide aluminique déplace l'oxide ferrique de ses composés salins ; 2° qu'un même oxide n'a pas non plus pour les diverses matières colorantes le même degré d'affinité ; qu'ainsi un mordant en quantité insuffisante pour saturer les matières colorantes de la garance, de la cochenille et de la gaude, qui se trouveraient en sa présence, s'unira de préférence d'abord à celle de la garance, puis à celle de la cochenille, et en troisième lieu seulement à celle de la gaude.

D'après ce qui précède, il y aurait à établir par expérience trois ordres de faits :

---

(1) Si, malgré l'inégale tendance des oxides, les mordants de fer se teignent en même temps que les mordants d'alumine, cela tient à ce qu'il n'y a pas seulement combinaison, mais aussi désoxidation de l'oxide ferrique qui existe sur la toile.

1° La tendance des diverses matières colorantes pour le même oxide ;

2° Celles des divers oxides pour une même matière colorante;

3° La capacité de saturation de chacune des matières colorantes dans tous les états où elles s'offrent à nous.

Il y a pour tous ceux qui se livreront à ce genre de recherches une mine féconde à exploiter.

Il a été publié sur les matières colorantes en général un travail que la *Revue scientifique* a reproduit en partie dans son n° 49 (1844), et le *Journal de Pharmacie*, t. V, 3e série.

On y trouve, entre autres propositions, « que la capacité de saturation des matières colorantes augmente avec la quantité d'oxigène qu'elles renferment, et croît avec le nombre d'atomes d'oxigène ; » mais, d'après cette proposition, une matière colorante A, saturant 1 éq. d'oxide plombique, deviendrait, en se combinant à l'oxigène :

| | | | |
|---|---|---|---|
| ou $A + O$ | et saturerait alors | 2 éq. | d'oxide plombique, |
| ou $A + O^2$ | id. | 3 éq. | id. |
| ou $A + O^3$ | id. | 4 éq. | id. |

de même que Fe O sature 1 éq. d'acide, et que $Fe_2 O^3$ en sature trois. Or rien n'est moins vrai, et non seulement les faits acquis à la science, mais encore ceux-là mêmes sur lesquels cette proposition s'appuie, s'unissent pour le prouver. En effet, selon l'auteur :

| | | |
|---|---|---|
| Le principe colorable du carthame aurait pour formule . . . . . . | $C^{26} H^{18} O^5$ | et saturerait Pb O |
| Et son principe coloré | $C^{26} H^{18} O^7$ | . . . . . . Pb O |
| D'où une augmentation : | $O^2$ | |
| Le principe colorable du bois de Brésil. . . . . . . . . . | $C^{36} H^{28} O^{12}$ | et saturerait Pb O |
| Son principe coloré . . | $C^{36} H^{28} O^{14}$ | . . . . 2 Pb O |
| Augmentation : | $O^2$ | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Le principe colorable du quercitron . . . . . . . . | $C^{64} H^{60} O^{28}$ | et saturerait | Pb O |
| Son principe coloré . . . . | $C^{64} H^{60} O^{36}$ | . . . . | 2 Pb O |
| Augmentation : | $O^{8}$ | | |

Ainsi la 1re de ces matières colorantes fixerait 2 équivalents d'oxigène sans changer de capacité de saturation ; la 2e en fixerait 2 sans que la capacité de saturation devînt triple ; et la 3e en fixerait 8, alors que sa capacité de saturation n'aurait fait que doubler.

De plus, pendant que M. Bolley assigne au quercitrate plombique la composition suivante : $C^{16} H^{16} O^{9} + \dot{P}b$, celle qu'on lui donne dans le travail dont nous discutons en ce moment les résultats est $C^{32} H^{30} O^{18} + \dot{P}b$.

Il n'y a donc pas plus d'accord entre les deux résultats relatifs à la composition du quercitrate plombique qu'entre ceux qu'a obtenus l'auteur relativement à la capacité de saturation d'une matière colorante et sa proposition même. Celle-ci est d'autant moins soutenable qu'il est depuis longtemps reconnu que l'oxigène ne change la capacité de saturation d'une molécule qu'autant qu'elle est basique, et que tous les jours de nombreuses observations confirment la loi énoncée par M. Berzélius, que la capacité des bases croît avec le nombre des atomes d'oxigène, tandis que pour les acides aucune loi n'a pu être établie jusqu'ici, parce qu'à chaque instant des quantités différentes d'oxigène s'accumulent sur un acide oxigénable sans en changer le pouvoir de saturation, à moins qu'il n'y ait altération de la molécule et qu'elle ne soit dédoublée. Ainsi l'on peut accumuler de l'oxigène sans changer leur capacité de saturation :

Sur l'acide sulfureux $\ddot{S}$ pour le transformer en acide sulfurique $\dddot{S}$,

Sur l'acide sélénieux $\ddot{Se}$ pour le transformer en acide sélénique $\dddot{Se}$,

Sur l'acide tellureux $\ddot{Te}$ pour le transformer en acide tellurique $\dddot{Te}$,

Sur l'acide arsénieux $\dddot{As}$ pour le transformer en acide arsénique $\dddot{As}$,

Sur l'acide hypochloreux $\overset{\cdot}{\text{Cl}}$ pour le transformer en acide chloreux $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$,

Sur l'acide chloreux $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ pour le transformer en acide chlorique $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$,

Sur l'acide chlorique $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ pour le transformer en acide hyperchlorique $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$,

Sur l'ac. bromique $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Br}}$ pour le transformer en acide hyperbromique $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Br}}$,

Sur l'acide nitreux $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$ pour le transformer en acide nitrique $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$,

Sur l'acide phosphoreux $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$ pour le transformer en acide phosphorique $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$,

Sur l'acide antimonieux $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Sb}}$ pour le transformer en acide antimonique $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Sb}}$.

A moins donc d'admettre que les matières colorantes soient régies par des lois particulières dont aucun phénomène n'a encore révélé la possibilité ou l'existence, et de méconnaître le rôle acide qu'elles jouent, on est forcé de repousser une proposition que rien ne justifie.

Pour compléter ce que nous avons à dire de l'action des bases, nous devons parler des modifications qu'elles font éprouver aux nuances des matières colorantes. Nous traiterons ce sujet dans le paragraphe suivant, en examinant sous le même point de vue l'action des acides.

*Action des acides.*

§ **365**. Si l'on peut admettre, ainsi que nous l'avons énoncé, que dans un grand nombre de circonstances les matières colorantes se comportent à la manière des acides, d'autres faits prouvent également qu'en combinaison à l'état salin elles sont déplacées par presque tous les acides inorganiques et par un certain nombre d'acides organiques. Ce sont là des phénomènes de déplacement qui peuvent se prévoir et se déduire de l'inégale tendance qui existe entre les acides, les matières colorantes et les oxides métalliques. Tous les jours on se sert de ce pouvoir déplaçant des acides pour mettre en liberté la matière colorante, soit qu'elle existe en combinaison dans une substance organique, soit qu'on veuille l'isoler quand elle est combinée aux

tissus, ou l'empêcher de s'y fixer. Toutefois nous devons faire remarquer qu'il semble résulter de certains faits que quelques matières colorantes remplissent les fonctions de bases faibles en formant des combinaisons salines avec les acides ; l'hématine, par exemple, d'après M. Chevreul, s'unirait à l'acide sulfurique, et formerait avec lui un composé salin. Si des observations de ce genre se multipliaient, on s'expliquerait comment ces matières colorantes sont plus stables sous l'influence des acides, car alors ceux-ci en limiteraient le pouvoir d'oxidation, de même que les acides silicique et sulfurique en présence du potassium et du plomb en état d'oxidation, limitent la tendance de ces métaux à s'unir avec l'oxigène au degré d'oxidation qui constitue les oxides potassique et plombique, tandis que, libres ou sous l'influence d'une base, le potassium et le plomb absorbent assez d'oxigène pour passer à l'état de suroxides plombique et potassique.

L'action des acides sur les matières colorantes est toujours modifiée par le degré plus ou moins élevé de leur concentration et de la température à laquelle ils sont mis en contact.

§ 366. *Acides concentrés en présence des matières colorantes.* Tantôt l'acide concentré exerce son action à froid sur la matière colorante; alors, ou il n'est qu'un simple dissolvant, car il suffit d'étendre d'eau la dissolution obtenue pour que la matière colorante se précipite, si elle est insoluble dans ce véhicule, sans avoir rien perdu de ses propriétés tinctoriales (Voyez *Matière colorante de la garance*), ou ses éléments deviennent partie constituante d'une nouvelle molécule de matière colorante, qui a un pouvoir de saturation égal au double de celui de la matière primitive (Voyez ce qui est dit pages 336-337, et voyez aussi *Acide sulfo-indigotique*) ; tantôt l'acide agit sous l'influence de la chaleur, et, dans ce cas, ou la température est basse et n'a pour effet que de soustraire 1 éq. d'eau à la matière colorante, ou elle est élevée et oxide cette matière (Voyez *Matières colorantes de la garance, de la gaude et de l'indigo*).

§ 367. *Acides étendus d'eau en contact avec les matières colorantes.* Lorsqu'un acide étendu d'eau est mis à froid en contact avec une matière colorante, il en diminue la solubilité, si elle est soluble dans l'eau, et n'exerce, au contraire, aucune action sur elle, si elle y est insoluble à chaud. Le même acide dissout ordinairement la matière colorante, quel qu'en soit le degré de solubilité, et l'abandonne par le refroidissement. Il est presque inutile d'ajouter que le pouvoir dissolvant d'un acide étendu d'eau qui agit à chaud croît avec la quantité d'acide réel qu'il renferme.

Il résulte du simple contact des acides avec les matières colorantes des phénomènes plus intéressants encore, mais dont malheureusement l'étude n'est pas même commencée. Certaines matières colorantes paraissent, en effet, susceptibles de se modifier en présence des acides, de la même manière que l'amidon se transforme en sucre, le sucre de canne en sucre de raisin, et le tannin en acide gallique.

Il ne nous reste plus qu'à rechercher la cause des changements qu'éprouvent les matières colorantes dans leurs nuances, en présence, soit des acides, soit des bases. On sait que, sous l'influence des acides en général, les matières colorantes rouges virent au jaune orangé, les bleues au rouge, et que les jaunes, ou sont éclaircies, ou passent au vert, tandis que, sous l'influence des alcalis, les premières virent au violet vineux, les secondes au jaune foncé ou orangé, et les troisièmes ne sont que faiblement altérées. On peut donc toujours rétablir, par l'intervention d'un alcali une nuance modifiée par un acide, et réciproquement, une nuance modifiée par un alcali peut toujours être ramenée par celle d'un acide. C'est parce que ces passages d'une nuance à une autre sont liés entre eux que nous parlons dans le même paragraphe de cette action spéciale que les alcalis et les acides exercent sur les matières colorantes en les faisant *virer*.

La cause des changements que les alcalis et les acides déterminent dans les nuances propres et naturelles des matières colorantes n'est pas encore bien connue, et aux yeux de quelques

chimistes cette question paraît d'une faible importance ; cependant, sous le point de vue pratique, il est à désirer qu'on ne la néglige pas. « Les couleurs, dit M. Chevreul, ne sont pas dans » la matière, elles consistent dans les impressions que nous re- » cevons de la lumière qui est réfléchie non intégralement par » les corps, mais dans une de ses parties seulement. » Or, si ce principe est vrai, il est logique d'admettre que les changements survenus dans les dimensions de la molécule d'un corps quelconque auront pour effet d'en modifier la nuance, et l'observation nous semble ici d'accord avec le raisonnement. Les bulles de savon affectent en effet des couleurs que nous ne connaissons pas au savon, qu'il soit en masse ou en dissolution. Une lame de verre à vitre, qui est sans couleur apparente, affecte, si elle s'exfolie au contact de l'air, plusieurs couleurs plus ou moins riches. De même, quand la chaleur dilate l'acide hyponitrique toujours sans couleur à 28° au-dessous de 0°, il se colore d'abord en jaune, puis en brun tirant au bleu. Il en est encore ainsi d'une solution d'hématine ; elle se colore en rouge quand on la porte à l'ébullition. Il ne faudrait pas cependant conclure de ces faits qu'il suffit de diviser ou de mettre à distance les molécules d'un corps pour le colorer, car il y a des expériences qui établissent le contraire. Ainsi l'iode, qui, naturellement gris-noirâtre, passe au rouge violacé quand on le chauffe de manière à le réduire en vapeur, se décolore peu à peu s'il est en combinaison avec des métaux qui par eux-mêmes n'impriment pas de couleurs à leurs composés salins, et devient tout-à-fait blanc à mesure que ses molécules se divisent. Il est facile de s'en convaincre en jetant les yeux sur le tableau ci-après, où l'on met en comparaison le volume d'une molécule d'iode avec celui de la molécule de quelques unes de ses combinaisons métalliques :

1579 gram. d'iode ou 1 éq. occupent un volume de 336$^{cc}$. L'iode est noir.

1579 gram. d'iode combiné à 1 éq. de plomb occupent un volume de 448$^{cc}$. L'iodure plombique est jaune.

1579 gram. d'iode combiné à 1 éq. de potassium occupent un volume de 672$^{cc}$. L'iodure potassique est incolore.

S'il est vrai que la couleur propre à tel ou tel corps change avec la dimension de sa molécule, il est naturel d'admettre que des modifications de ce genre aient lieu quand on combine les matières colorantes avec les bases salifiables, attendu que le volume moléculaire de celles-ci n'est pas toujours le même : aussi trouve-t-on que l'alumine, la chaux et la baryte, dont le volume de l'équivalent est pour la première de ces bases de 168$^{cc}$, pour la deuxième de 112$^{cc}$, pour la troisième de 224$^{cc}$, et qui forment avec des acides incolores des sels généralement incolores, donnent naissance, lorsqu'on vient à les combiner avec des acides colorés ou avec des matières colorantes, à des sels ou à des laques qui n'ont pas la même nuance. Pour qu'il en fût autrement, il faudrait que des molécules de dimensions différentes ou de mêmes dimensions, mais d'une autre densité, pussent réfléchir de la même manière les rayons lumineux

On peut conclure de là que les alcalis ne changent les nuances des matières colorantes qu'en réduisant, lorsqu'ils se combinent avec elles, les dimensions de leurs molécules hydratées ; que les acides, au contraire, ne font virer les couleurs qu'en décomposant ces combinaisons salines, et en s'emparant de la base pour déplacer la matière colorante qui s'unit alors à l'eau, et constitue une nouvelle molécule à plusieurs équivalents de ce liquide, dans laquelle la matière colorante fonctionne comme base ou comme acide. Enfin, il est des acides dont les proportions modifient la nuance des couleurs en décomposant, soit en totalité, soit en partie, les hydrates des matières colorantes. Ainsi quelques gouttes seulement d'acide sulfurique ajoutées à une solution d'hématine la font virer au jaune, tandis qu'un excès de ce même acide la fait passer au rouge foncé. Il nous suffira de rapporter deux expériences faciles à répéter pour dé-

montrer que c'est en enlevant aux dissolutions colorées leur eau d'hydratation que les diverses proportions d'acides en modifient les nuances. Si l'on traite une dissolution de sulfate cuivrique par un excès d'acide sulfurique, celui-ci, en s'emparant de l'eau, précipite le sulfate cuivrique anhydre, et de bleu qu'il était le rend incolore. De même, si l'on ajoute à une dissolution d'acide arsénieux un excès de sulfide hydrique, il y a coloration de la liqueur en jaune clair par suite de la formation du sulfide arsénieux, et si l'on fait intervenir un acide, celui-ci, s'emparant de l'eau d'hydratation, déplace le sulfide arsénieux et le précipite avec la couleur jaune foncée qu'on lui connaît.

Enfin l'explication que nous venons de donner des changements que les matières colorantes éprouvent, soit de la part des acides, soit de la part des alcalis, paraîtra incontestable si l'on considère qu'une matière colorante insoluble par elle-même, comme l'indigo, ou devenue telle en entrant dans une combinaison inattaquable par les acides et par les alcalis, reste indifférente à l'action de ces agents.

### *Action des sels sur les matières colorantes.*

§ 368. Les sels se comportent diversement dans leur contact avec les matières colorantes en dissolution dans l'eau. Il en est, comme les sels neutres, qui ne font que rendre momentanément insolubles les matières colorantes, § 363. D'autres, se comportant à la manière des bases, font éprouver à ces matières colorantes les mêmes changements que les alcalis : tels sont les carbonates, les borates, les phosphites, les arsénites et les phosphates potassiques, sodiques et ammoniques, en un mot tous les sels neutres formés par les bases alcalines et les acides qui ont pris naissance indirectement, et enfin les acétates, dont, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, les bases saturent les acides comme si elles étaient libres, § 272, p. 240. Il serait difficile d'expliquer autrement l'action des acétates potassique et sodique sur

une solution d'hématine qui, ainsi que le prouve M. Chevreul, rougit en présence de ces deux sels alors même qu'on les a préalablement dissous dans l'acide acétique, et cependant jaunit sous l'influence d'un acide. Les phénomènes que produit l'acétate plombique sur les matières colorantes sont du même ordre.

Il est des sels qui, en cédant leurs bases aux matières colorantes, les rendent insolubles, en même temps qu'ils se décomposent. Verse-t-on, par exemple, du chlorure stanneux dans une solution d'hématine, toute la matière colorante se précipite bientôt par une évaporation spontanée. Ce composé stanneux, en effet, sous l'influence de l'eau, n'est en définitive qu'un composé d'oxide stanneux et de chloride hydrique, d'après la formule $Cl^2 Sn + H^2O = Sn O + H^2 Cl^2$. Or, comme l'oxide stanneux s'empare de la matière colorante, il se forme un composé dont une partie reste insoluble pendant que l'autre se dissout à la faveur de l'acide ; mais, comme ce dernier n'exerce aucune action sur la laque qui s'est formée, il se produit dans cette circonstance un précipité qui possède les caractères physiques d'une laque obtenue sous l'influence d'un alcali. Les sels de chaux agissent aussi par leurs bases sur plusieurs matières colorantes qui, en s'emparant de celles-ci, mettent les acides en liberté. C'est particulièrement sur les matières colorantes jaunes du quercitron et du fustet qu'on constate cette propriété des sels de chaux : aussi emploie-t-on souvent, et avec le plus grand succès, ces matières colorantes pour prévenir les fâcheux effets que produisent les sels calciques dans les opérations du garançage. L'alun, lorsqu'il est saturé, cède aussi une portion de sa base aux matières colorantes. Les sels doués d'une réaction acide se comportent avec elles de la même manière que les acides, c'est-à-dire qu'ils les font virer d'une nuance à une autre. Certains sels encore, comme les acides, opèrent, soit à froid, soit à chaud, la dissolution d'une matière colorante quelconque. Ainsi une solution d'alun, chauffée en présence de la garance, se sa-

ture du principe colorant de cette racine, qu'elle abandonne partiellement en se refroidissant. Le chloride stannique, qui, en présence des éléments de l'eau, peut être représenté comme un composé de chloride hydrique et d'oxide stannique, d'après l'équation $Cl^4 Sn + H^4 O^2 = Sn O^2 + H^4 Cl^4$, fait virer les couleurs, comme tous les acides, et, comme ceux qui sont les plus concentrés, opère la dissolution de beaucoup de matières colorantes.

D'autres sels enfin réagissent à la fois sur les matières colorantes par leurs bases ou par leurs acides en raison des phénomènes d'oxidation et de désoxidation auxquels ils donnent lieu, et que nous avons déjà passés en revue p. 380.

### *Action de l'alcool, de l'éther sulfurique et de quelques autres liquides sur les matières colorantes.*

§ 369. A l'indigotine près, toutes les matières colorantes sont solubles en proportions variables dans l'alcool et dans l'éther : et quand ces véhicules en ont été saturés à chaud, elles se séparent souvent par le seul fait du refroidissement ou d'une évaporation lente du liquide. Il est des cas où les matières colorantes, en se dissolvant au contact de l'alcool et de l'éther, n'éprouvent aucun changement dans leur constitution chimique ; il en est d'autres, au contraire, où elles subissent de la part de ces derniers, qui agissent comme agents réducteurs, des modifications qui se révèlent toujours par des changements dans leurs nuances ou dans leurs propriétés.

En ajoutant du chloride hydrique, et surtout de l'acide sulfurique, à l'alcool et à l'éther, on obtient une dissolution aussi prompte que facile de toutes les matières colorantes. C'est en mélangeant 1 partie d'alcool avec 4 parties d'acide sulfurique qu'en 1832 nous sommes parvenu à extraire la plus grande partie des principes colorants des matières tinctoriales qui les renferment. Mais il faut faire attention qu'un pareil mélange, s'il reste indéfiniment en présence d'une matière colorante, finit par déshydrogéner la molécule colorante au point de la détruire.

L'acétone, l'esprit de bois, sont aussi de très bons dissolvants des matières colorantes ; le premier, mélangé à l'acide sulfurique, opère très promptement d'abord la dissolution, puis la réduction de plusieurs d'entre elles, l'indigo, la garance, la gaude, etc.

L'essence de térébenthine les dissout également, mais sans les réduire : on utilise particulièrement cette propriété pour enlever la couleur combinée au coton dans le rouge turc.

*État naturel et préparations des matières colorantes.*

§ 370. *État naturel.* Les matières colorantes sont très répandues dans le règne organique ; elles s'y forment sans cesse aux dépens de certains matériaux et sous l'influence d'agents qui réalisent des réactions dont un petit nombre seulement ont pu être reproduites dans les laboratoires. Ces matériaux, qui constituent les matières colorantes organiques, sont encore absolument inconnus. Ainsi l'on ne sait pas quelles sont les substances qui, dans la sève de l'indigofera, engendrent l'*indigotine ;* dans celle de la racine de garance, l'*alizarine ;* et enfin, dans celle de la fleur du carthame, la *carthamine.* Nul doute que ces couleurs ne proviennent indirectement des substances essentiellement nutritives des végétaux, l'amidon et la fécule ; mais il y a loin de là à pouvoir suivre les modifications que subissent ces principes immédiats pour arriver à l'état de principes colorables ou colorés. Si l'on parvenait à résoudre ce problème, on pourrait préparer directement les matières colorantes qui appartiennent au règne organique, comme on prépare aujourd'hui dans les laboratoires les acides oxalique, acétique, formique, etc., ainsi que l'urée.

Les faits que nous avons rapportés, p. 376-377, établissent suffisamment, ce nous semble, que l'oxigène participe pour une grande part à la formation des matières colorantes ; il serait cependant téméraire de penser que toutes sans exception déri-

vent de l'oxidation d'un produit immédiat, car il est bien démontré qu'il en est un certain nombre qui se forment sans le concours de l'oxigène. La salicine, par exemple, distillée au contact de l'hydrate calcique, perd une partie de son carbone sous forme d'acide carbonique, pour se changer en une substance incolore, huileuse et volatile, qui, en présence du chlorure calcique, produit à la longue, et à la température ordinaire, une matière colorante rouge cerise, d'une nuance intermédiaire entre celles de l'orseille et de la cochenille, et dont la vivacité est au moins égale. L'acide nitro-cyminique, que nous avons préparé en faisant agir l'acide nitrique fumant sur l'un des produits de l'oxidation de l'huile de cumin, est incolore, et se maintient dans cet état au contact de l'air, à froid comme à chaud, pourvu qu'il soit à l'abri des rayons solaires ; dans le cas contraire, il se transforme en une substance pulvérulente rouge qui, par son aspect et l'éclat de sa couleur, peut se confondre avec le carmin. Il se forme dans cette circonstance une véritable matière colorante, puisque, comme celles qui sont les mieux caractérisées, elle sature les mordants, et produit avec eux des combinaisons différemment colorées.

Si des exemples de cette nature se multipliaient, on ne tarderait pas à soulever une partie du voile qui couvre encore les mystérieux phénomènes de la formation des couleurs. On aurait déjà fait dans l'industrie un pas immense si l'on connaissait les circonstances, les conditions, l'influence, en un mot, à laquelle il faut soumettre telle ou telle substance tinctoriale pour en utiliser tous les principes immédiats (générateurs de couleurs); mais, malheureusement, nos connaissances sous ce rapport sont encore bien limitées. Jusqu'à présent trop peu de chimistes ont envisagé sous ce point de vue la question de l'existence des matières colorantes dans les substances tinctoriales ; ils sont plus généralement portés à considérer ces principes immédiats comme existant sous un seul état, mais souillés de matières étrangères.

Pour nous, les matières colorantes existent à la fois dans un même organe ou dans un même être :

1° A l'état coloré et plus ou moins propre à la teinture ;

2° A l'état coloré, mais en voie de destruction ;

3° A l'état de principe colorable ;

4° A l'état de principe colorable, mais altérées par une déshydrogénation ;

5° A l'état de principe immédiat générateur du principe colorable.

Empressons-nous toutefois d'ajouter que ces diversités d'états ne se présentent pas au même degré dans toutes les matières tinctoriales, attendu que les propriétés spécifiques de plusieurs d'entre elles les garantissent de l'influence des agents avec lesquels elles sont en contact. Ainsi l'indigotine à l'état bleu, qui est insoluble dans l'eau et dans les véhicules les plus énergiques, ne passera pas aussi facilement de cet état à un autre que l'indigo blanc, qui est soluble dans les alcalis ; et dans l'un comme dans l'autre de ces états, elle sera toujours moins impressionnable que les autres matières colorantes, qui sont toutes plus ou moins solubles dans l'eau.

Le jaune, le rouge, le bleu et le violet sont les seules couleurs qu'on ait retirées du règne organique ; les autres, telles que l'orangé, le vert et le noir, résultent du mélange, la première du jaune et du rouge, la seconde du jaune et du bleu, la troisième enfin du jaune, du rouge et du bleu. Il suffit donc de savoir isoler ces trois couleurs primitives pour arriver à la formation de toutes les autres ; et bien que nous soyons frappés de la multitude, de l'éclat et de la vivacité des couleurs de ces myriades d'animaux et de végétaux qui couvrent la terre, il n'en est pas moins vrai que, de tous ces êtres, un petit nombre seulement, et ceux qui frappent le moins nos yeux, fournissent les matières propres à la teinture. La garance, par exemple, et la gaude, considérées en plein champ, donnent-elles la moindre idée des belles couleurs qu'elles produisent ?

Il n'y a que trois ou quatre espèces de fleurs dont on ait pu utiliser jusqu'ici la matière colorante. C'est particulièrement des bois, des écorces, des racines et des graines des végétaux que nous retirons les principes colorants employés dans les arts.

Parmi les animaux, quelques insectes seuls en ont fourni. Or, c'est précisément dans cette classe d'êtres que les phénomènes de la respiration ou, en d'autres termes, d'oxidation se rapprochent le plus de ceux que nous présentent les végétaux dans leur développement.

Le tableau qui suit fait connaître les noms vulgaires et botaniques de la plupart des matières tinctoriales qui sont employées en teinture, ainsi que celui des couleurs auxquelles elles donnent naissance. Nous nous réservons d'entrer dans plus de détails à la fin de ces généralités sur celles qui intéressent spécialement le fabricant.

Nota. Dans le tableau ci-contre,
la lettre Ch. désigne M. Chevreul.
— R. — Robiquet.
— RC. — Robiquet et Colin.
— P. — Pelletier.
— H. — Heeren.
— K. — Kane.
— S. — Schunk.
— G — Goebel
— P.G. — Gaultier de Claubry et Persoz.

| NOMS des substances tinctoriales du commerce. | NOMS botaniques. | NOMS des principes immédiats qu'on en a retirés. | COULEURS auxquelles elles donnent lieu. |
|---|---|---|---|
| Indigo . . . . . . . | Espèce de fécule qu'on retire de plusieurs plantes, particulièrement de celles appartenant au genre Indigofera. | Indigotine colorable.<br>Indigot. colorée. | Bleue. |
| Bois de campêche. | Hœmatoxylon campechianum. . . . . . . | Hématine colorab.<br>— colorée. | Bleue. |
| Bois de Brésil . .<br>— de sappan. .<br>— de Ste-Marthe<br>— de Lima . . . | Des Cesalpina echinata<br>— Brasiliensis .<br>— Cresia . . . .<br>— Sappan. . . .<br>— Pulcherrima . | Brésiline colorable Ch.<br>Id. colorée. Ch. | Rouge. |
| Gaude (tiges). . . | Reseda luteola. . . . | Lutéoline. Ch. | |
| Bois jaune. . . . | Morus tinctoria. . . . | Morin colorable. .<br>— coloré. | Jaune. |
| Quercitron (écorce)<br>Fustet . . . . . . | Quercus tinctoria. . .<br>Quercus nigra . . . . | Quercitrin Ch. . . | Jaune. |
| Bois de santal . . | Pterocarpus santalin. | Santaline. P. . . . | Rouge orangé |
| Racines de garance | Rubia tinctorum. . .<br>— cordifolia. . . .<br>— Perigrina. . . . | Alizarine. R. C. .<br>Purpurine. R. C. | Rouge. |
| — de chayavert .<br>— nona . . . . .<br>— muguet. . . .<br>— Ouong houdou.<br>— Hachrout . . . | De diverses Rubiacées | Xantine. K.<br>Mat. color. rose et rouge. P. G. | |
| Mûrier d'Inde. . . | Morinda citrifolia. . . | . . . . . . . . . . | Rouge. |
| Fleurs de carthame | Carthamus tinctorius . | Carthamine. . . . | Rose. |
| Safran (stigmates). | Croccus sativus. . . . | Polychroïte . . . . | Jaune. |
| Rhubarbe (racine). | Rheum palmatum . . | Rhéine. . . . . . . | Jaune orangé. |
| Cochenille. Insecte qui vit sur le. . | Cactus coccinillifer. . | Carmine. P. . . . | Rouge. |
| Kermès. Insecte qui vit sur le . . | Quercus coccifera. . . | Carmine. P. . . . | Rouge. |
| Laque Dye . . . . | Coccus lacca . . . . | Carmine. P. . . . | Rouge. |
| Orcanette. . . . . | Anchusa tinctoria . . | Anchusine. . . . . | Violette. |
| Orseille de terre .<br>— des îles. .<br>Lichens des murailles. . . . . . . | Variola dealbata . . .<br>Lichen rocella. . . .<br>— tartareus, etc. . | Orcine. R. . . . .<br>Orcéine. R. . . .<br>Licanorine. K. S.<br>Érythrine. H. . . | Rouge violacé. |
| Graine d'Avignon.<br>— de Perse. . .<br>— de nerprun . | Rhamnus tinctorius, et Rhamnus catharticus | Rhamnine. . . . | Jaune. |
| Rocou (pâte). . . | Bixa orellana . . . . | Bixine . . . . . . . | Orangé. |
| Acacia (fleurs du). | Robinia pseudo-acacia | . . . . . . . . . | Jaune. |
| Myrtille (baie du). | Vaccinium myrtillus . | . . . . . . . . . | Bleue et noire. |

| NOMS des substances tinctoriales du commerce. | NOMS botaniques. | NOMS des principes immédiats qu'on en a retirés. | COULEURS auxquelles elles donnent lieu. |
|---|---|---|---|
| Feuilles d'ajonc. . | Ilex europæus. . . . | . . . . . . . . . | Jaune |
| Aloès (suc. d') . . | Aloès Succotrina. . . | . . . . . . . . . | Jaune orangé. |
| Vulnéraire . . . . | Anthylis vulneraria . | . . . . . . . . . | Jaune et rouge. |
| Gomme-gutte. . . | Cambogia gutta . . . | . . . . . . . . . | Jaune. |
| Bois de Ste-Lucie. | Prunus mahaleb. . . | . . . . . . . . . | Jaune nankin. |
| Argousier. . . . . | Hippophæ rhamnoïdes. | . . . . . . . . . | Jaune. |
| Racines d'armoise. | Artemisia judaïca. . . | . . . . . . . . . | Jaune-brunâtre. |
| Aubépine. . . . . | Mespilus oxicantha. . | . . . . . . . . . | Jaune. |
| Aulnée . . . . . . | Inula helenium. . . . | . . . . . . . . . | Bleue et rouge. |
| Épine-vinette ( racine ). | Berberis vulgaris. . . | Berberine . . . | Jaune. |
| Aune. . . . . . . . | Betula alnus. . . . | . . . . . . . . . | Jaune orangé. |
| Fruit de belladone. | Atropa belladona. . . | . . . . . . . . . | Bleu. |
| Fleurs de bouillon-blanc. | Verbascum tapsus . . | . . . . . . . . . | Jaune. |
| Tiges de bruyère.. | Erica vulgaris . . . . | . . . . . . . . . | Jaune. |
| Caille-lait . . . . | Galium verum. ( Un grand nombre d'espèces.) | . . . . . . . . . | Rouge. |
| Camomille . . . . | Anthemis tinctoria. . | . . . . . . . . | Jaune solide. |
| Camvood. . . . . | Baphia nitida (F). . . | . . . . . . . . . | Rouge. |
| Centaurée. . . . . | Centaurea jacea . . . | . . . . . . . . . | Jaune solide. |
| Chélidoine . . . . | Chelidonium majus. . | . . . . . . . . . | Jaune. |
| Curcuma. . . . . | Curcuma longa. . . . | . . . . . . . . . | Jaune. |
| Érable . . . . . . | Acer campestris. . . | . . . . . . . . . | Jaune-brunâtre. |
| Genêt(fl. et f. du). | Genista tinctoria. . . | . . . . . . . . . | Jaune. |
| Tournesol (fécule). | de plusieurs Lichens. | Érythrolit. K. | Bleu. |
| Peganum (sem ). . | Peganum hermala . . | Harmaline. G. | Rouge. |
| Écorce de marronnier d'Inde. | Æsculus hypocastanum. | . . . . . . . . . | Jaune-brun solide. |
| Mille-pertuis . . . | Hypericum perforatum | . . . . . . . . . | Jaune et rouge. |
| Nénuphar. . . . . | Nymphea lutea et alba | . . . . . . . . . | Jaune et noir. |
| Noyer (éc. et calle). | Juglans regia . . . . | . . . . . . . . . | Brun. |
| Chica (fécule du). | Bignonia chica. . . . | . . . . . . . . . | Rouge. |
| Paraguatan (écor.) | . . . . . . . . . | . . . . . . . . . | Rouge. |
| Peuplier . . . . . | Populus nigra, alba. . | . . . . . . . . . | Jaune. |
| Platane (écorce) . | Plataneus occidentalis | . . . . . . . . . | Brun et noir. |
| Pommier sauvage. | Pyrus malus. . . . . | . . . . . . . . . | Jauns citron. |
| Sarrette . . . . . | Serratula tinctoria . . | . . . . . . . . . | Jaune-brunâtre. |
| Morelle. . . . . . | Solanum nigrum. . . | . . . . . . . . . | Violet. |
| Semence de trèfle. | Trifolium pratense. . | . . . . . . . . . | Jaune. |
| Frésillon. . . . . | Ligustrum vulgare. . | . . . . . . . . . | Violet. |
| Verge d'or. . . . | Solidago verga aurea. | . . . . . . . . . | Jaune, remplace la gaude. |
| Vesse-de-loup. . . | Licoperdon bovista . | . . . . . . . . . | Brun. |

§ 371. *Extractions.* Il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau qui précède pour juger du petit nombre de matières colorantes qui ont été isolées. Toutes, à l'exception de l'indigotine, que l'on retire d'une certaine plante par des procédés spéciaux, sont extraites à l'aide de méthodes à peu près semblables, dont ladifférence ne tient qu'à l'inégale solubilité des matières colorantes dans l'eau.

Ces méthodes sont de deux espèces :

Les unes, *a*, s'appliquent aux substances peu solubles dans l'eau ; les autres, *b*, à celles qui y sont plus solubles.

*a*. Après avoir préalablement divisé avec soin la matière tinctoriale, on la traite par l'alcool jusqu'à ce que ce véhicule lui ait enlevé la totalité de ses parties solubles ; alors on abandonne au refroidissement la solution alcoolique qu'on obtient ainsi, afin d'en séparer par une filtration la matière colorante qui peut se déposer ; on soumet ensuite la partie liquide à une distillation au bain-marie pour en retirer l'alcool, et l'on a pour résidu un extrait plus ou moins souillé de sucre et de matière grasse, qu'on enlève par des lavages successifs à l'éther et à l'eau ; mais la matière colorante d'un tel extrait ne sera complétement pure qu'autant qu'on l'aura fait dissoudre et cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool, ou qu'on l'aura sublimée, si elle est de nature à supporter l'action de la chaleur. Au lieu de purifier l'extrait alcoolique par l'éther et par l'eau, des chimistes, avant de faire usage d'alcool, commencent par épuiser la matière tinctoriale par ces deux véhicules. MM. Pelletier et Caventou ont suivi cette marche pour opérer l'extraction de la carmine. Cette méthode permet, dans plusieurs cas, de substituer à l'alcool l'esprit de bois, l'acétone, l'acide acétique ou le chloride hydrique. De tous ces véhicules, celui qui offre le plus d'avantages est sans contredit l'acide acétique, pourvu qu'on l'emploie à un degré de concentration tel qu'il puisse à chaud opérer la dissolution de la matière colorante, et l'abandonner en grande partie en se refroidissant. Comme le pouvoir dissolvant de cet

acide croît avec son état de concentration, celui qui est cristallisable à 1 équivalent d'eau dissout toujours le mieux les matières colorantes ; ce n'est cependant pas celui que l'on doit employer de préférence, vu son prix élevé et la grande quantité de matière colorante qu'il retient à froid en dissolution.

*b.* Ce procédé consiste à épuiser par l'eau froide ou tiède les matières tinctoriales convenablement divisées, et à plonger dans la liqueur, conservée à l'abri du contact de l'air, une peau verte, gonflée, qui absorbe le tannin que renferment presque toutes les infusions de cette nature. Quand on la croit débarrassée de ce corps astringent, on y ajoute de l'acétate tri-plombique ou un mélange formé de 1 équivalent de nitrate plombique et de 1 équivalent d'oxide ammonique, ou enfin du chlorure, et même de l'acétate stanneux. Il se forme dans tous les cas un précipité qu'on recueille et qu'on lave avec grand soin pour le traiter ensuite par le sulfide hydrique, qui, s'emparant du métal, le précipite à l'état de sulfure plombique ou stanneux insoluble ; alors on sépare ces derniers au moyen d'un filtre, et l'on évapore la liqueur au bain-marie ou dans le vide pour en retirer la matière colorante. En faisant usage de sulfide hydrique, on ne doit pas perdre de vue que cet agent réduit les matières colorantes, ou forme avec elles des combinaisons particulières. (Voy. p. 385.)

En 1832, nous avons déposé à l'Académie un procédé pour l'extraction des matières colorantes, qui consiste à traiter à froid les substances qui les renferment après qu'elles ont été préalablement plus ou moins purifiées par un mélange formé de 4 volumes d'acide sulfurique concentré et de 1 volume d'alcool. Une fois que la matière colorante a été attaquée par ce mélange, on exprime le tout au moyen d'une presse, et l'on étend d'eau la partie liquide, qui se trouble en donnant naissance à un précipité floconneux insoluble ou peu soluble dans l'eau acidulée, mais qui se dissout plus ou moins dans l'eau pure, selon la nature de la matière colorante. En opérant avec précaution, c'est-à-dire en ne prolongeant pas trop longtemps l'action du mélange acide, surtout quand il

s'agit de l'indigo, on obtient une matière colorante qui possède toutes les propriétés tinctoriales de la matière première dont elle a été extraite. Nous avons appliqué avec succès ce procédé à un grand nombre de matières tinctoriales, telles que l'indigo, la garance, la gaude, le quercitron, la cochenille, le kermès, les bois d'Inde et de Brésil, le carthame, etc. Il est basé sur le pouvoir dissolvant et en même temps réducteur du mélange composé d'acide sulfurique et d'alcool, et sur l'insolubilité des matières colorantes dans l'eau chargée de matières salines. Dans quelques circonstances, nous avons remplacé l'alcool par l'esprit de bois ou par l'acétone, qui jouissent d'un pouvoir dissolvant beaucoup plus énergique, mais qui ont l'inconvénient d'altérer certaines matières colorantes en raison de leur puissante action réductrice. Quelle que soit, du reste, celle de ces méthodes d'extraction qu'on emploie, aucune ne fournit des produits homogènes, attendu que l'extrait obtenu renferme toujours des principes colorables et colorés.

§ 372. Depuis quelques années, on extrait les matières colorantes par d'autres procédés qui ont rendu déjà et qui rendront sans doute encore de grands services à la toile peinte : nous voulons parler de ceux au moyen desquels on prépare, pour les livrer au commerce, les différents extraits dits de teinture ou de bois. C'est à Paris qu'on a commencé à présenter sous cette forme la matière colorante, et à l'appliquer ainsi préparée aux genres couleurs d'application. Ces extraits ne se retirent avec avantage que des matières colorantes très solubles. Tous les procédés qui les fournissent se divisent en deux opérations distinctes. La première consiste à épuiser par l'eau le bois, l'écorce, les feuilles ou la graine dont on veut extraire la matière colorante. A cet effet, on introduit les matières tinctoriales avec une quantité déterminée d'eau chaude dans un appareil du genre de celui qui a été employé pour l'extraction de la gélatine, et décrit par M. Darcet; et moyennant le concours de la vapeur d'eau et d'une certaine pression, on forme des solutions plus ou moins

concentrées. Quand on opère, au contraire, à l'eau froide, la matière colorante doit être finement pulvérisée et introduite dans un cylindre mis en communication avec un réservoir d'eau et avec un corps de pompe ; alors, à l'aide de cet appareil, on force de petites masses d'eau à traverser successivement une couche plus ou moins grande de matière tinctoriale, et à se saturer durant leur passage des principes colorants qu'elle renferme, jusqu'à ce qu'elle soit épuisée.

Cette première opération terminée, on procède à la seconde, en concentrant l'infusion ou la décoction obtenue, avec la précaution de la débarrasser préalablement du tannin qu'elle peut renfermer, au moyen d'une quantité convenable de colle-forte. Cette concentration se fait rarement à feu nu ; elle a plus souvent lieu à la vapeur, et même dans le vide, ce qui est tout-à-fait rationnel, puisque, exposée à l'air, une infusion de matière colorante se trouble toujours et devient en partie insoluble. Comme les appareils employés pour l'évaporation de ces bains colorés sont les mêmes que ceux dont on fait usage pour l'extraction et le raffinage du sucre, nous renvoyons ceux de nos lecteurs qui auraient intérêt à les étudier, aux diverses publications qui ont trait à la fabrication du sucre.

### *Essais des matières tinctoriales.*

§ 373. Tous les jours le fabricant se voit obligé de demander au commerce ou à l'industrie les produits qui lui sont nécessaires, et tous les jours aussi il est entravé dans ses opérations, tant par les altérations que ces produits éprouvent à la longue que par les mélanges dont ils sont quelquefois souillés. De toutes les matières premières qu'il emploie, il n'en est pas qui se prêtent mieux à la fraude que les matières tinctoriales ; il est donc pour lui de la plus grande importance de s'assurer d'avance de leur degré de pureté, et pour satisfaire à ce besoin généralement senti, la science lui offre divers procédés. D'après les uns, on

évalue, par un moyen physique ou chimique, la proportion de matière colorante qui existe dans une substance; d'après les autres, au contraire, on fait une application en petit de la substance tinctoriale, pour juger sur une pareille échelle de la valeur de cette dernière, considérée sous le triple rapport de la richesse de la matière colorante, de l'éclat de sa nuance et de sa solidité.

Nous allons exposer ces divers procédés, et discuter sous un point de vue général les avantages ou les inconvénients qu'ils présentent dans leur application.

*Dosage de la matière colorante.*

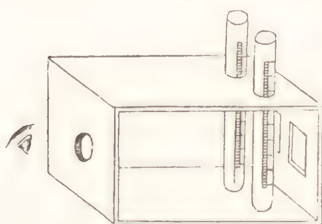
§ 374. *Procédé physique.* Ce procédé, qui est dû à M. Houtou-Labillardière, est basé sur ce principe, que deux substances tinctoriales de même espèce, mais inégalement riches en matière colorante, donnent, si elles sont employées à poids égal et dissoutes dans les mêmes volumes d'eau ou de tout autre liquide, des dissolutions colorées d'une intensité de nuance proportionnelle à la quantité de matière colorante qu'elles renferment, ou, ce qui revient au même, que des poids inégaux d'une même substance tinctoriale, dissous respectivement dans des volumes égaux d'eau, donnent des dissolutions d'une intensité de nuance proportionnelle à la quantité de matière colorante employée.

Pour apprécier la différence qui existe dans l'intensité de ces liqueurs colorées, M. H. Labillardière introduit ces liqueurs dans des tubes gradués sur la même échelle, les place dans un appareil convenable qu'il nomme colorimètre, étend d'eau la liqueur la plus forte jusqu'à ce qu'elle soit ramenée au ton de la liqueur la plus faible, et connaît ainsi le rapport qui existe entre les matières colorantes qu'il essaie.

Pour la description du colorimètre et la manière de s'en servir, nous ne croyons pouvoir mieux faire que de laisser parler M. H. Labillardière lui-même. (*Annales de l'industrie*, t. I, p. 169.)

## *Description du colorimètre.*

§ 375. « Cet instrument se compose de deux tubes de verre bien cylindriques, de 14 à 15 millimètres de diamètre, et de 33 centimètres de longueur environ, bouchés à une extrémité, égaux en diamètre et en épaisseur de verre (1), divisés dans les cinq sixièmes de leur longueur, à partir de l'extrémité bouchée, en deux parties égales en capacité, et la seconde portant une échelle ascendante divisée en 100 parties. Ces deux tubes se placent dans une petite boîte de bois (2), par deux ouvertures pratiquées l'une à côté de l'autre à la partie supérieure, et près d'une des extrémités, à laquelle se trouvent deux ouvertures carrées du diamètre des tubes, pratiquées en regard de leur partie inférieure, tandis qu'à l'autre extrémité est un trou par lequel on peut voir la partie inférieure des tubes en plaçant la boîte entre son œil et la lumière, et juger très facilement, par cette disposition, la différence ou l'identité de nuance de deux liqueurs colorées introduites dans ces tubes. »



---

### *Notes et observations sur le colorimètre.*

(1) « On se procure facilement deux tubes de diamètres égaux, en coupant à la lampe un tube de longueur convenable, et en bouchant les deux extrémités qui se touchaient; vers ces parties, le diamètre des tubes et l'épaisseur du verre sont sensiblement égaux, et cela suffit, puisque c'est dans ces parties que se fait l'appréciation de l'identité de nuance des liqueurs colorées. »

(2) « La boîte de bois dans laquelle on place les tubes doit avoir 14 pouces de longueur, 5 pouces de hauteur et 3 pouces de largeur, et ne laisser pénétrer la lumière que par les ouvertures pratiquées aux extrémités. Pour la rendre plus convenable, il est bon de la noircir

*Manière de se servir du colorimètre.*

§ 376. « Après avoir traité ou dissous comparativement dans l'eau, ou tout autre liquide convenable (1), des quantités égales de matières tinctoriales, on introduit de ces dissolutions dans les tubes colorimétriques jusqu'au zéro de l'échelle supérieure ; on les place (2) ensuite dans la boîte par les deux ouvertures pratiquées à cet effet, et, après avoir comparé leur nuance, si on trouve une différence, on ajoute de l'eau à la plus foncée, et l'on agite ensuite le tube (3), après avoir bouché l'extrémité avec le doigt ; si, après cette addition d'eau, on remarque encore une différence, on continue d'en ajouter jusqu'à ce que les tubes paraissent de la même nuance. On lit ensuite sur le tube dans lequel on ajoute l'eau le nombre de parties de liqueur qu'il contient ; ce nombre, comparé au volume de la liqueur contenue dans l'autre tube (qui est égal à 100), indique le rapport entre le pouvoir colorant ou la qualité relative de deux matières tinctoriales ; et si, par exemple, il faut ajouter à la liqueur la plus intense 25 parties d'eau pour l'amener à la même nuance que

---

intérieurement ou d'y coller du papier noir, et de donner une épaisseur de 1 pouce $\frac{1}{2}$ à la partie supérieure où se trouvent les trous par lesquels on introduit les tubes, pour éviter qu'il ne pénètre de lumière par ces ouvertures. »

(1) « Toutes les matières colorantes ne se dissolvent pas dans l'eau ; il est nécessaire, selon leurs propriétés, d'employer les agents chimiques convenables pour les dissoudre, tels que les acides, les alcalis, l'alcool, etc. »

(2) « Il faut bien essuyer les tubes avant de les introduire dans la boîte, et les tenir par la partie supérieure, pour éviter que les mains y déposent de l'humidité, qui ternirait le tube et augmenterait l'intensité de la liqueur dans les parties qui en seraient recouvertes. »

(3) « Pour éviter la mousse qui se formerait en agitant rapidement le tube, pour mélanger l'eau avec la liqueur colorée, il faut l'incliner lentement à plusieurs reprises. »

l'autre, le rapport en volume de liqueurs contenues dans les tubes sera dans ce cas comme 125 : 100, et la qualité relative des matières colorantes sera représentée par le même rapport, puisque la quotité de ces matières est proportionnelle à leur pouvoir colorant. Les matières tinctoriales donnant des dissolutions diversement colorées, il est utile, pour bien apprécier l'identité de nuance avec cet instrument, de choisir une lumière convenable pour chaque couleur (les unes en exigent une intense, les autres une faible, ou par réflexion sur un corps blanc), et de se placer de manière qu'elle arrive régulièrement sur l'extrémité de la boîte vers laquelle se trouvent les tubes (1). Pour les liqueurs bleues, il faut se placer à une fenêtre ou dehors, et regarder les tubes au travers de la boîte, en la tenant sous un angle de 45 degrés, en se tournant du côté opposé au soleil (2). L'appréciation se fait ainsi, pour cette couleur, avec assez d'exactitude pour ne pas commettre une erreur de plus de deux centièmes ; ce dont il est facile de se convaincre avec une liqueur colorée en bleu, dont une partie est affaiblie avec une quantité connue d'eau, et établissant, comme je viens de l'exposer, l'identité de nuance entre ces deux liqueurs (3) ; il est même indispensable de répéter deux ou trois fois cet essai avant

---

(1) « Si la lumière arrivait obliquement sur l'extrémité de la boîte, le tube opposé, se trouvant plus éclairé, paraîtrait moins intense que l'autre, et, avant de conclure, il faut vérifier l'identité, en changeant les tubes de place, pour éviter les erreurs que la lumière pourrait occasionner. »

(2) « On peut apprécier l'identité de nuance des liqueurs bleues aussi bien quand le ciel est couvert que lorsque le soleil paraît ; dans ce dernier cas, il est bon, s'il y a des nuages isolés, de s'arranger de manière que l'extrémité de la boîte soit dirigée vers une partie du ciel qui représente de l'uniformité. »

(3) « Cela se fait très facilement en introduisant de la même liqueur dans les tubes jusqu'au zéro de l'échelle, et en ajoutant dans un des tubes une quantité quelconque d'eau. »

de se livrer à ce genre d'épreuve, afin de bien saisir l'identité de nuance des deux liqueurs sur laquelle repose ce moyen métrique. »

Ce procédé si simple et en même temps si expéditif peut être de quelque utilité, non pour déterminer directement la richesse absolue des matières colorantes, mais pour contrôler d'autres procédés de dosage qui, employés isolément, offrent trop peu de garanties ; toutefois exige-t-il encore dans celui qui en fait usage une certaine expérience, et dans les matières colorantes un état constant et une grande pureté, pour donner des résultats sur lesquels on puisse compter. Il est évident, en effet, que si l'on essaie ainsi comparativement deux substances tinctoriales de même espèce, mais d'âge ou d'origine différents, les deux liqueurs obtenues pourront être également colorées et renfermer des proportions différentes de principes colorants, et *vice versâ*. Ainsi une garance d'Avignon différera d'une garance d'Alsace, comme une garance traitée par les acides différera de celle qui n'a point été soumise à leur action, sans qu'on puisse le constater par ce procédé métrique (1).

(1) En Angleterre, M. Walter Crum a appliqué dernièrement le principe de M. Labillardière au dosage du chlore et de ses préparations. L'acétate ferrique, ainsi que nous l'avons constaté § 270, donne des dissolutions de couleurs très intenses et qu'on n'obtient pas des autres sels ferriques. Une dissolution d'acétate ferreux mise en contact avec le chlore ou un de ses composés change de nuance, et l'intensité de celle-ci croît avec la quantité d'acétate ferrique qui est produite, et partant avec celle du chlore qui est absorbé. On remplace avec avantage l'acétate, qui est difficile à doser et qui ne se conserve qu'avec peine, par le sulfate ou le chlorure ferreux ; et quand ces sels ont été mélangés au chlore et que ce dernier a fait passer des quantités proportionnelles d'oxide ferreux à l'état d'oxide ferrique, on ajoute un poids d'acétate sodique équivalent à celui du sulfate ou du chlorure ferreux employé, et par double décomposition il se produit sur-le-champ de l'acétate ferrique, dont il ne reste plus qu'à évaluer l'intensité de la nuance

Les difficultés seront encore plus grandes si la substance tinctoriale que l'on essaie est mélangée d'une autre matière colorante, car il n'existe aucun moyen de démêler avec certitude, dans une dissolution de cette nature, les couleurs propres à telle ou telle substance.

A l'appui de ces remarques, nous croyons devoir citer le rapport publié par la Société industrielle de Mulhouse à la suite d'expériences faites en vue d'apprécier la valeur du procédé métrique proposé par M. H. Labillardière. Ce rapport est de M. D. Kœchlin. (*Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, t. I, p. 159.)

« La lettre de M. H. Labillardière a rapport aux dissolutions d'indigo et de garance que nous lui avons envoyées à examiner.

» Dans les dissolutions d'indigo, il indique 4 p. 0/0 d'eau. Il n'y en avait que 2 $\frac{1}{2}$ p. 0/0.

» Dans les dissolutions de garance, il a trouvé 9 p. 0/0 d'eau, et il n'y en avait que 3 p. 0/0. Il est vrai qu'il a été obligé de filtrer les dissolutions parce qu'elles s'étaient troublées par le voyage.

» Dans les trois échantillons de garance en poudre, il en a trouvé deux identiques en qualité, et le troisième altéré par un corps étranger de 12 p. 0/0. Il y avait effectivement deux garances de même qualité; la troisième contenait 10 p. 0/0 de sciure de bois, et 1 p. 0/0 de bois de campêche.

» On voit par là que l'examen des dissolutions d'indigo et de garance n'est pas très juste; que celui des garances en poudre est assez exact, excepté qu'il ne fait point mention du bois de campêche.

» Nous convenons que M. H. Labillardière doit avoir une très grande habitude pour ces sortes d'examens; car, comme nous l'avons déjà dit dans notre rapport du mois de février, nous avons à peine pu distinguer une addition de 15 p. 0/0 d'eau avec les moyens qu'il indique. De plus, l'auteur dit lui-même que des

corps étrangers, mélangés à la garance, en absorbent les parties colorantes, et peuvent influer sur l'exactitude du colorimètre. »

§ 377. *Procédés chimiques* Ces procédés sont ou directs ou indirects. Les premiers, qui sont fort nombreux, peuvent tous cependant se résumer en deux principaux, qui consistent, les uns à traiter les substances tinctoriales dans leur état brut ou préalablement purifiées par l'eau ou par des acides, à l'aide d'un véhicule convenablement choisi pour en opérer la dissolution à froid ou à chaud, et dans ce cas, ce véhicule, qui est ordinairement l'alcool, l'éther ou l'acide acétique, séparé par la distillation, laisse un résidu dont le poids représente la quantité de matière colorante que renferme la substance tinctoriale soumise à l'essai ; les autres à dissoudre la substance tinctoriale dans l'eau pour en précipiter ensuite, au moyen d'un sel d'alumine, d'étain ou de plomb, toute la matière colorante sous forme de laque, et alors il suffit, pour connaître la quantité de cette matière colorante, de laver la laque ainsi obtenue, de la dessécher, de la peser, enfin de la brûler, et d'en défalquer le poids de l'oxide métallique qui la constitue. Mais on verra, si l'on veut se reporter à ce que nous avons dit p. 409, que le premier de ces deux procédés est sans valeur dans le plus grand nombre des cas; quant au second, il est d'une application d'autant plus délicate que les matières colorantes dont il exige la précipitation se trouvent presque toujours mélangées de substances étrangères qui, dans les mêmes circonstances, entrent, comme elles, en combinaison avec les oxides métalliques. Ainsi le tannin, les acides sulfurique et phosphorique qui s'y rencontrent à l'état salin, et les matières colorantes qui ont pu y être introduites frauduleusement, auront pour effet de doubler l'erreur en augmentant la dose du précipité.

Quelquefois aussi on se contente d'épuiser la substance tinctoriale par un véhicule convenable, et comparant alors le poids de cette substance lorsqu'elle est épuisée avec celui qu'elle avait

précédemment, on en déduit la quantité de matière colorante; mais un pareil procédé, qui confond avec la matière colorante toutes les matières qui sont solubles dans le véhicule employé à sa dissolution, ne peut évidemment conduire, dans le plus grand nombre des cas, qu'à des résultats erronés.

Les méthodes *indirectes* d'évaluation sont également de deux espèces.

Ou l'on fait passer à l'état soluble le principe colorant d'une substance tinctoriale, pour le détruire ensuite au moyen d'une liqueur titrée de chlore ou de chlorure de chaux. Connaissant alors, d'une part, le volume de chlore nécessaire pour détruire un poids donné de matière colorante pure; d'une autre, le volume de ce même agent, qu'il a fallu pour décolorer la solution d'un poids déterminé de la substance soumise à l'essai, on a tous les éléments désirables pour déterminer la proportion de matière colorante qui existe dans cette solution.

Ou, partant de cette supposition que, récoltées dans le même terrain et préparées de la même manière, toutes les substances tinctoriales de même espèce doivent renfermer la même quantité de matière inorganique, on détermine la quantité de cendre fournie par une substance normale, et l'on y compare le poids du résidu de la calcination et de l'incinération de la substance tinctoriale dont on veut estimer la quantité.

Quoique le premier de ces procédés paraisse au premier abord à l'abri de toute objection, l'expérience en a démontré toutes les imperfections. Nous les ferons ressortir en traitant des indigos du commerce, à l'essai desquels il a été spécialement appliqué. Quant au deuxième, il peut donner quelquefois d'utiles indications; mais il est évident que, pris isolément, il ne saurait être considéré comme un moyen sérieux de doser les matières colorantes.

§ 378. *Dosage des matières tinctoriales par leur application sur une petite échelle.* Cette méthode est sans contredit celle qui, appliquée avec discernement, doit inspirer le plus de confiance

au fabricant, car si l'on a soigneusement écarté toutes les causes d'erreur, les résultats obtenus en petit d'une substance tinctoriale doivent être une image fidèle de ceux que l'on obtiendra d'une application en grand. Comme ce procédé est sensiblement le même pour toutes les matières colorantes, et que nous serons dans le cas de l'étudier au long en parlant des moyens d'évaluer la richesse tinctoriale des garances, nous n'en dirons rien de plus ici.

*Indigo.*

§ 379. L'indigo paraît nous avoir été apporté de l'Indé vers la fin du XVI[e] siècle. Cette espèce de fécule est, ainsi que nous l'avons déjà dit, le produit d'un traitement que l'on fait subir à plusieurs plantes de genres et d'espèces différents, mais particulièrement du genre *Indigofera* (1).

Ceux qui voudraient connaître les procédés d'extraction de l'indigo doivent consulter les divers ouvrages qui traitent de cette matière et notamment ceux de Plagne (*Annales maritimes*, 1825), de Vilmorin (*Journal d'agriculture pratique*, t. I, p. 449), de Hervy (*Journal de Pharmacie*, t. XXVI, p. 290) et enfin de Baudrimont (*Comptes-rendus de l'Académie*).

Des noms spécifiques servent, les uns, à distinguer les indigos des différents pays qui nous les envoient, les autres, à les classer d'après leur aspect physique, qui est toujours supposé en relation avec leur état de pureté.

Les indigos dits de Bengale, de Manille, de Madras, de Coromandel, de Java, de Bombay, sont ceux qu'on retire de l'Inde; le Caraque et le Brésil, de l'Amérique du Sud; le Caroline et le Guatimala, de l'Amérique du Nord; enfin, on connaît

---

(1) *Indigofera tinctoria*, *I. disperma*, *I. anil*, *I. coerulea*, *I. argenta*, *I. pseudo-argenta* et *I. hirsuta*; *nerium tinctorium*; *isatis tinctoria* et *lusitania*; *writtria tinctoria*; *asclepias tingens*; *polygonum tinctorium* et *chinense*; *galega tinctoria*; *spilanthus tinctoria*; *amorpha fructicosa*, etc.

l'indigo d'Égypte, de l'Ile de France et du Sénégal, qui nous viennent d'Afrique.

De ces divers indigos les plus répandus sont le Bengale, le Java et le Guatimala. Tous se subdivisent en sous-variétés désignées par des épithètes, et dont l'indigo Bengale présente le plus grand nombre ; ce sont :

Les indigos surfin bleu ou bleu flottant.
— surfin violet.
— fin violet.
— fin violet pourpre.
— bon violet.
— fin et bon rouge.
— fin cuivré.
— cuivré ordinaire et bon.

Le Caraque et le Guatimala seuls reçoivent les épithètes suivantes :

Indigos bleu flor
— sobre supérieur.
— sobre bon.
— ordinaire.
— corte supérieur.
— corte bon.
— corte ordinaire.

Ces variétés ont été établies d'une manière assez arbitraire, attendu que les caisses et surons d'indigo renferment des morceaux de nuances différentes bien tranchées, et que l'expert appelé à échantillonner des parties d'indigo ne tient pas toujours compte, quand il s'agit des nuances intermédiaires, des effets du contraste des couleurs.

Les indigos reçoivent aussi des dénominations qui indiquent, ou qu'ils renferment des corps étrangers, ou qu'ils ont été inégalement desséchés, ou enfin qu'ils ont subi une préparation particulière.

Ainsi l'on appelle *indigo sablé* celui qui contient des matières terreuses ou sablonneuses.

*Rubanné*, celui qui présente des bandes plus rouges ou plus pâles que la masse.

*Piqueté*, celui dont la nuance, au lieu d'être uniforme, est inégale et pointillée.

*Éventé*, celui dont la dessiccation n'a pas été poussée assez loin, et dont les carreaux se délitent et présentent dans leur intérieur un commencement de moisissure.

*Brûlé*, celui qui, serré dans la main, tombe en fragments plus ou moins noirs.

*Grand carré*, celui dont les carreaux ont été par accident réduits en morceaux plus ou moins gros.

*Demi-pierré*, celui dont les carreaux sont cassés en deux.

*En grabaux*, celui dont ces mêmes carreaux ont été réduits en fragments assez petits pour passer à travers un crible.

Enfin *froid*, l'indigo qui, par suite d'une dessiccation imparfaite ou par une autre cause, ne jouit qu'à un faible degré de la propriété de happer à la langue ou d'absorber la salive.

Il y a aussi les indigos *robés*, dont la surface est recouverte d'une couleur qui n'est point celle de la masse, et qui provient du frottement de la substance dans les caisses et dans les surons, ou des matières étrangères qu'on y a introduites

L'*indigo Bengale* est ordinairement livré au commerce sous forme de cubes, appelés *pierres* ou *carreaux*, légers, tendres et plus ou moins happants, d'une cassure nette et dont les faces deviennent facilement cuivreuses par le frottement de l'ongle. Cet indigo est celui qui présente le plus de variétés et que l'on prend généralement pour terme de comparaison.

L'*indigo de Coromandel*, quoique toujours inférieur, est celui qui se rapproche le plus du précédent par l'aspect. Souvent ses qualités fines sont vendues pour les qualités ordinaires *bon violet Bengale*. Ses carreaux, recouverts ordinairement d'une légère croûte verdâtre, présentent une cassure nette, avec des arêtes quelquefois arrondies sur un des côtés.

L'*indigo Madras*, quoique voisin de l'indigo de Coroman-

del, lui est très supérieur en qualité ; il correspond au fin violet Bengale ; ses carreaux à cassure grumeleuse, au lieu d'être recouverts d'une couche verdâtre ou grisâtre, offrent une teinte rosée.

L'*indigo Manille* est moins estimé que l'indigo Madras, quoique sa pâte soit plus fine. Ses carreaux sont ordinairement allongés et d'une dimension bien inférieure à celle des carreaux Bengale. On remarque presque toujours sur l'indigo Manille l'empreinte des nattes de jones sur lesquelles il a été recueilli et desséché, tandis que les qualités inférieures de l'indigo Bengale conservent l'empreinte de la toile employée au même usage.

L'*indigo Brésil* se présente sous forme de pains parallélipipèdes rectangulaires, d'un gris verdâtre à l'extérieur, d'une pâte ferme avec cassure nette, d'un rouge cuivré plus ou moins vif.

L'*indigo Caroline* affecte la forme de petits cubes robés gris. Sa première qualité correspond au violet bleu (indigo Bengale).

L'*indigo Java* est en carreaux de formes tantôt aplaties, tantôt cubiques, et qui par leur aspect pourraient être confondus avec ceux de l'indigo Bengale, dont ils se rapprochent aussi quant à la qualité, quoiqu'ils soient moins estimés.

*Les indigos Guatimala et Caraque* sont en carreaux de la grosseur de ceux du Bengale, et tous deux ordinairement en grabaux provenant de la finesse de leur pâte ; ils ne diffèrent l'un de l'autre qu'en ce que la pâte du dernier est spongieuse et remplie de cavités qui ont beaucoup d'analogie avec celles du pain. Leurs qualités les plus estimées sont celles qu'on désigne sous le nom d'indigo flor ; viennent ensuite les indigos cortes, qui correspondent aux violets Bengale.

Quant aux autres variétés d'indigos, comme elles sont peu répandues dans le commerce, nous nous abstiendrons d'en parler.

Les indigos de même provenance, comme ceux de provenances différentes, ne renferment jamais la même quantité de principes colorants, car dans la même caisse ou dans le même suron on trouve des carreaux d'indigo qui diffèrent entre eux de 15, 20 à 30 p. 0/0.

On peut rapporter à plusieurs causes ces différences de qualité ; d'abord au genre de culture auquel est soumis l'indigotier, puis à la nature du terrain, au climat, à l'époque de la récolte, enfin, surtout, au mode de fabrication, car une fermentation trop brusque ou trop prolongée doit avoir, selon nous, pour effet de l'amener à un état de déshydrogénation qui lui fait perdre la propriété de teindre (1). La fraude aussi contribue à changer la qualité des indigos en les souillant trop souvent, soit au moment de leur fabrication, soit à leur arrivée dans nos ports, par un mélange d'alumine ou de tout autre sel coloré par le campêche, et cela pour leur donner plus de poids, et pour rendre plus intenses leurs nuances inférieures. Si donc le fabricant n'est pas en mesure d'apprécier par des moyens chimiques la pureté de ce produit, il est exposé non seulement à payer cher un indigo peu riche, mais encore à compromettre ses opérations, si cette substance en renferme quelque autre qui soit incompatible avec les agents employés à la fixer sur les tissus.

Pour estimer la qualité des indigos, on se contente quelquefois de prendre en considération leur pesanteur spécifique, le pouvoir plus ou moins grand qu'ils ont de happer à la langue, la ténacité et l'uniformité de leur masse, leur plus ou moins grande facilité à se cuivrer au frottement de l'ongle, et autres propriétés du même genre dont les indications, aussi peu rationnelles les unes que les autres, ont déjà entraîné à de grandes pertes ceux qui leur avaient accordé trop de confiance, attendu que tel indigo, jugé, par de semblables données, de qualité supé-

(1) Pour arrêter cette fermentation, il suffit d'ajouter au suc d'indigo une certaine quantité d'acide.

rieure et estimé en conséquence, s'est trouvé souvent moins avantageux pour le fabricant que tel autre coté plus bas, comme ayant moins d'apparence, et réciproquement. C'est ainsi qu'en tenant compte à la fois du prix d'achat de plusieurs espèces d'indigos et de la quantité de matières colorantes qu'elles renferment, on a été à même de constater des différences de 40 à 50 p. 100.

§ 380. Les indigos du commerce renferment toujours :

1° Une plus ou moins grande quantité d'*eau d'hydratation*, qu'il est facile de déterminer en réduisant en poudre fine 2 à 3 grammes d'indigo qu'on expose dans une étuve à la température de 100°, jusqu'à ce que cette poudre ne puisse plus perdre de son poids. 100 parties d'indigo de bonne qualité desséchées de cette manière ne doivent pas perdre au-delà de 3 à 6 p. 100 d'eau.

2° Des quantités variables de *matières salines ou terreuses*, qui proviennent, soit de la plante même qui a fourni l'indigo, soit de la nature du procédé d'extraction, soit de celle des eaux qui ont été employées pour cette extraction, soit enfin de la fraude. Pour déceler la présence des matières terreuses, on traite à chaud l'indigo réduit en poudre, par le chloride hydrique étendu d'eau, qui dissout les matières salines en provoquant une effervescence et un dégagement d'acide carbonique, lorsque cet indigo, comme quelques sortes de Manille, renferme du carbonate calcique. Après un contact suffisamment prolongé, on filtre le tout, et le résidu que laisse la liqueur évaporée à siccité représente les matières salines solubles, naturelles ou étrangères, qui se trouvaient dans l'indigo. Ce résidu dissous dans l'eau, on obtient une liqueur qui, traitée par l'ammoniaque, donne un précipité blanc, gélatineux, soluble dans l'hydrate potassique si l'indigo renferme de l'alumine, et qui, traitée par l'acide oxalique, précipite fortement s'il renferme de la chaux. Enfin, les sels barytiques déterminent dans cette liqueur un précipité abondant et insoluble dans l'acide nitrique, si cette base s'y trouve,

comme il arrive souvent, à l'état de sulfate calcique. Dans le même but aussi on détruit la matière organique par la calcination et l'incinération, et la matière inorganique qui reste est examinée par les procédés analytiques ordinaires. 100 parties d'indigo de bonne qualité, préalablement desséchées, calcinées, puis incinérées dans un vase de platine, donnent en moyenne un résidu d'environ 7 p. 0/0. M. Chevreul a expérimenté sur un indigo dont le résidu n'a été que de 3 p. 0/0. Ainsi soumis à l'action de la chaleur, un indigo pur entre en fusion en exhalant une belle vapeur d'un pourpre très intense, tandis que quand il est mélangé de matières salines, il brûle sans se fondre, et se décompose en conservant sa forme.

3° Des *matières organiques* et *étrangères* telles que la fécule, les résines, le campêche, et enfin le bleu de Prusse; ces deux derniers ajoutés dans le but de colorer la base inorganique. On décèle ces corps dans l'indigo, savoir :

La *fécule*, par les mêmes opérations qui la font découvrir dans le bleu de Prusse, c'est-à-dire qu'on fait agir l'acide sulfurique faible sur l'indigo et qu'on porte le tout à l'ébullition pour transformer la fécule en sucre que l'on soumet ensuite à une fermentation ;

La *résine*, en employant l'alcool, qui la dissout : la proportion de résine que renferme naturellement l'indigo, et qui se dissout en même temps, est trop faible pour qu'on en tienne compte ;

Le *campêche*, en humectant l'indigo en poudre d'un peu d'acide oxalique, et en appliquant sur cette pâte un morceau de papier blanc qui se colore aussitôt en rouge quand la matière colorante du campêche en fait partie ;

Le *bleu de Prusse*, en faisant bouillir pendant un certain temps une dissolution d'hydrate potassique avec l'indigo réduit en poudre. La liqueur filtrée, puis saturée par un acide, est mise alors en contact avec un sel ferrique, et il se développe une belle couleur bleue inattaquable par le chlore quand elle est due au bleu de Prusse.

4° Des *matières organiques inhérentes à l'indigo*, et qui sont :

Une *résine rouge* (Bergmann, Chevreul et Berzélius), soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans l'esprit de bois, dans l'acétone et dans l'acide sulfurique concentré, qu'elle colore en rouge ; dans l'acide nitrique fumant, qu'elle colore en pourpre, et qui, au contraire, est insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis faibles. Cette résine, chauffée, se sublime partiellement sous forme de cristaux incolores ;

Du *gluten* (Berzélius), qui se dissout quand on traite l'indigo par l'acide sulfurique, ou par le chloride hydrique étendu d'eau, ou par l'acide acétique. Quand on se sert de l'acide sulfurique et qu'on sature la dissolution par le marbre, il y a production de sulfate calcique peu soluble, et la liqueur qui reste, convenablement évaporée, donne le gluten pour résidu ;

Du *brun d'indigo* (Berzélius), qu'on isole en traitant par une dissolution concentrée de potasse et de soude l'indigo déjà épuisé par les acides. La liqueur alcaline obtenue de la sorte est saturée par un acide qui précipite la matière brune.

M. Chevreul, en traitant les indigos du commerce par l'eau, par l'alcool, par le chloride hydrique, et en les reprenant ensuite par l'alcool, en a retiré, mais toujours accompagnés d'une petite quantité d'indigotine qui se dissolvait :

Un produit très ammoniacal et très odorant (gluten de Berzélius) ;

Une matière jaune combinée à un principe colorant de même couleur ;

Un acide organique ;

Une résine rouge ;

Un principe odorant ;

Des phosphates calcique et magnésique ;

Du sulfate et du chlorure potassique ;

Des acétates calcique, magnésique et potassique ;

Du fer.

5° Enfin, les indigos renfermant de l'*indigotine* en propor-

tions diverses, il nous reste à examiner quels sont les procédés au moyen desquels on peut faire rigoureusement l'évaluation de ce principe colorant.

§ 381. Quelques chimistes soumettent dans ce but l'indigo à l'action successive et combinée de l'eau, des acides et des alcalis affaiblis. Le résidu lavé, desséché et pesé, représente le poids de la matière colorante; mais il convient d'en retrancher celui des matières terreuses ou sablonneuses qui n'ont point été attaquées par ces divers véhicules, et à cet effet on incinère un poids déterminé du résidu, dont on soustrait celui de la cendre que l'on obtient; on connaît ainsi indirectement le poids de l'indigotine. Ce procédé, qui a l'inconvénient d'être très long, fournit, lorsqu'il est exécuté avec soin, des résultats assez certains.

§ 382. Comme Pungh l'a proposé (1), on détermine aussi par une dessiccation convenable la quantité d'eau que renferme l'indigo, puis on en prend 30 grammes qu'on pulvérise et qu'on broie à la molette, pour les introduire, avec 60 grammes de sulfate ferreux et 5 litres d'eau, dans un vase de fonte ou de tôle de 8 à 10 litres de capacité. On fait alors bouillir le tout pendant quelques minutes, puis on y ajoute peu à peu, et en remuant avec précaution au moyen d'une spatule de fer, 120 à 150 grammes d'hydrate calcique. L'indigo ne tarde pas à entrer en dissolution; on le reconnaît à la pellicule irisée qui se forme à la surface du liquide. Quand ce phénomène est bien caractérisé, on retire le vase du feu et l'on abandonne le liquide au repos pendant 10 minutes environ, afin de laisser au sulfate calcique qui s'est formé, ainsi qu'à la chaux, à la résine et à toutes les matières insolubles, le temps de se reposer. Lorsque la liqueur est tout-à-fait claire, on la décante dans un vase de verre ou de grès, avec assez de précaution pour ne

---

(1) Dans un mémoire, qui a paru au commencement de ce siècle, *Annales des arts et manufactures*, t. VI, p. 214, 239.

laisser passer aucune partie du dépôt; on verse sur celui-ci 4 litres d'eau, qu'on fait bouillir pendant 10 minutes pour les laisser reposer ensuite et les décanter de nouveau. Au dépôt qui provient de cette deuxième décantation on mélange 30 grammes de sulfate ferreux, et 60 grammes de chaux que l'on soumet à leur tour à l'ébullition avec la quantité d'eau nécessaire, et l'on répète cette série d'opérations tant que la liqueur décantée se colore en bleu au contact de l'air en présence d'un acide. Dès que ce phénomène n'a plus lieu, réunissant toutes les eaux des diverses décantations, on les sature de chloride hydrique jusqu'à ce qu'elles rougissent le papier réactif. Par suite de la réaction qui s'établit, l'indigo, qui s'était d'abord dissous au contact de la chaux, se précipite. Ce précipité, séparé par décantation du liquide au sein duquel il est déposé, est jeté sur un filtre pesé d'avance, et sur lequel il est lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne laissent plus aucun résidu sur une lame de platine; desséché alors à la vapeur d'eau bouillante, il est pesé avec attention, et en retranchant de son poids le poids du filtre, on a celui de la matière colorante que contient l'indigo essayé.

Ce procédé, outre qu'il est un peu long, n'est pas toujours fidèle, et nous aurons occasion de voir, en nous occupant des propriétés de l'indigotine colorable, qu'elle peut former avec la chaux deux combinaisons distinctes, l'une soluble, l'autre insoluble quand il y a excès de cette base. Pungh, quoique ignorant cette propriété de la chaux, a pourtant pressenti l'influence que les proportions de cette base exercent dans l'application de son procédé, puisqu'il dit que les *quantités de sulfate de fer et de chaux varient suivant les espèces d'indigos.* D'ailleurs la grande quantité d'eau qu'il employait prouve suffisamment que la difficulté de faire passer la totalité de l'indigo à l'état soluble ne lui a point échappé.

En vue de diminuer le nombre des lavages, on a modifié le procédé de Pungh de la manière suivante :

On traite l'indigo, préalablement bien broyé et délayé dans une quantité d'eau suffisante qu'on mesure exactement, d'abord par la chaux à la température de 90°, puis par une certaine quantité de sulfate ferreux à la même température. L'opération doit se faire dans un flacon bouché à l'émeri, tout-à-fait rempli de ce liquide et chauffé au bain-marie pendant plusieurs heures. Quand on juge que le contact de l'indigo avec les agents désoxidants a été suffisamment prolongé, on retire le flacon et on laisse à la liqueur le temps de s'éclaircir ; on la décante alors au moyen d'un siphon dans un vase gradué, afin de connaître exactement le volume du liquide qu'on y introduit, et l'on sature ce liquide par un excès de chloride hydrique, qui précipite l'indigo et en favorise l'oxidation. Le résidu, recueilli sur un filtre dont on connaît le poids, est lavé et desséché comme dans le procédé précédemment décrit. En supposant qu'en opérant de cette manière sur 1 gramme d'indigo et sur 2 litres d'eau, on ait retiré $0^{gr.},6$ d'indigo de $1^{lit.},5$ de dissolution, il est évident qu'en établissant la proportion 1,5 : 0,6 : : 2 : x, on trouvera que ce gramme d'indigo renfermait 0,8 d'indigo ou 80 p. 100. Pour faire des essais de ce genre nous avons soin de prendre un terme de comparaison en opérant en même temps et dans les mêmes conditions sur un indigo pur, et sur l'indigo dont nous voulons connaître le titre. Afin de diminuer les chances d'erreur, nous employons des flacons de 2 $\frac{1}{2}$ litres de capacité, pour pouvoir précipiter au moins 2 litres de liquide que nous mesurons toujours dans un flacon à col étroit. Les résultats que nous obtenons ainsi offrent nécessairement plus de garantie, contrôlés qu'ils sont l'un par l'autre.

§ 383. Après avoir dissous l'indigo, comme nous venons de le dire, au lieu de précipiter et de peser la matière colorante, on en évalue la quantité et la qualité en y teignant à froid un poids déterminé d'étoffe quelconque. L'intensité de la couleur de l'étoffe au sortir du bain devrait sans doute être proportionnelle à la richesse de l'indigo ; mais il n'en est pas toujours

ainsi. On verra, par ce que nous dirons de la teinture en bleu de cuve, que ce procédé ne peut fournir d'indication précise qu'en ce qui concerne la couleur.

§ 384. Les procédés qui nous restent à examiner sont ceux qu'on emploie le plus généralement. Ils sont tous basés sur une préparation préalable qu'on fait subir à l'indigo, et qui le transforme en acide sulfo-indigotique. La quantité de matière colorante que renferme l'acide sulfo-indigotique est déterminée par trois méthodes différentes *m*, *n*, *o*. Avant de passer à l'exposition de ces trois méthodes, il nous paraît indispensable de faire connaître les précautions à prendre, soit pour prélever des échantillons d'indigo, soit pour opérer convenablement la dissolution de cette substance dans l'acide sulfurique.

Les caisses ou les surons d'indigo contiennent toujours des indigos de nuances et de qualités diverses, qui s'y trouvent en carreaux et en fragments; quand donc on veut les essayer, il importe, pour opérer avec exactitude, d'en prendre un échantillon moyen, c'est-à-dire un échantillon qui représente aussi approximativement qu'il est possible les différentes qualités que renferme chaque caisse ou suron, et le rapport dans lequel ces qualités s'y trouvent. Il faut en outre, au moment où l'on prend cet échantillon, ou le dessécher complétement, ou le conserver dans un flacon bouché à l'éméri : autrement il pourrait, s'il était poreux, céder de l'eau à l'air et devenir plus riche en matière colorante, ou emprunter de l'humidité à l'atmosphère et diminuer ainsi de titre. D'autre part, on doit non seulement réduire en poudre fine, mais encore broyer avec soin dans un mortier de porcelaine, l'indigo que l'on veut essayer. Ces précautions observées, on en prend un poids déterminé, et on l'introduit dans de petits matras ou dans des capsules de porcelaine, pour l'y soumettre à l'action de l'acide sulfurique concentré, dans une proportion qui varie de 6 à 20 fois le poids de la poudre mise en expérience. Cette quantité d'acide, loin de nuire à la dissolution de l'indigo, la favorise et prévient la formation

de la phénicine, qui est insoluble. Quand la dissolution est effectuée dans des matras, on ajoute à l'indigo quelques fragments de verre, afin de pouvoir mettre par l'agitation en contact immédiat l'indigo et l'acide sulfurique. Quand elle est faite dans des capsules de porcelaine, on se sert d'un petit pilon de verre ou de porcelaine pour mélanger intimement une portion de l'acide à l'indigo ; l'autre portion sert à nettoyer le pilon, et est ensuite réunie au tout. On aide encore à la dissolution en exposant pendant quelques heures le mélange au bain-marie à une température de 40 à 60°. Quelquefois on se contente de l'abandonner à une température de 20 à 25° pendant un jour. Une fois l'indigo dissous dans l'acide sulfurique, on étend d'eau la liqueur pour l'amener au degré de concentration le plus favorable au dosage qu'on se propose d'employer.

*m*. § 385. On dissout avec les précautions que nous venons d'indiquer, 1 gr. d'indigo dans 6 à 12 gr. d'acide sulfurique; on étend d'eau la dissolution de manière à former 2 litres de liquide, et l'on obtient un bain dont on connaît la quantité de matière colorante en y teignant des écheveaux de laine ou de soie. Dans 20$^{cc}$ d'une dissolution de 0,$^{gr}$01 d'indigotine pure ainsi formée, M. Chevreul a pu teindre successivement, en prolongeant chaque immersion pendant 24 heures, et en rapportant toutes les nuances à une gamme formée de 28 tons à partir du blanc,

1° 1 gramme de laine au ton de 18.
2° 1 gramme de laine au ton de 7.
3° 1 gramme de laine au ton de 1.

Le bain était donc épuisé après l'immersion de ces trois grammes de laine.

En expérimentant une deuxième fois sur l'indigotine, le même chimiste a teint :

1° 1 gramme de soie au ton de 16.
2° 1 gramme de soie au ton de 9.
3° 1 gramme de soie au ton de 5.

Veut-on connaître la valeur relative d'un indigo du commerce, on le traite de la même manière et l'on compare les résultats de l'opération à ceux qu'on obtient en traitant l'indigotine.

. Du reste, ce procédé, qui a l'inconvénient d'être long, exige en outre des précautions sans lesquelles on serait induit en erreur sur la valeur de l'indigo en même temps que sur sa nuance.

*n*. § 386. Le second procédé de dosage est dû à M. Houtou-Labillardière. Il consiste à dissoudre, à la température de 40°, 1 gramme d'indigo dans 20 gr. d'acide sulfurique, et à étendre d'eau cette dissolution jusqu'à 3 litres. Pour plus d'exactitude on doit faire ce mélange dans un flacon à col étroit, de la capacité de 3 litres à un trait gravé sur le col. On laisse reposer la liqueur, et comme il importe qu'elle soit bien claire, on la filtre au besoin au travers d'une couche de verre pilé. Si l'on était obligé d'employer un filtre de papier, qui naturellement absorbe la matière colorante, il faudrait filtrer des volumes égaux de liqueurs au moyen de filtres de mêmes dimensions. Une dissolution d'indigo pur introduite dans le colorimètre en même temps que la dissolution d'indigo dont on veut connaître le titre, permettra d'établir entre ces liqueurs le rapport qui existe dans l'intensité de leur nuance et d'où l'on conclura à la valeur relative de l'indigo dont on cherche le titre.

*o*. § 387. L'indigo étant dissous comme dans les procédés *m*, *n*, on détermine la proportion de principe colorant que renferme la dissolution par la quantité de chlore qu'en exige un volume déterminé pour être décoloré. Ce procédé, proposé d'abord par Berthollet et employé ensuite par plusieurs chimistes et manufacturiers, a été tour à tour adopté et repoussé, parce qu'aux avantages qu'en présente l'application il ne joint pas toujours toute l'exactitude désirée.

Quand, par exemple, l'acide employé à la dissolution de l'indigo renfermera de l'acide sulfureux, ou que celui-ci se formera accidentellement par l'altération de l'acide sulfurique en

présence de l'indigo ou des matières qui l'accompagnent, il y aura absorption d'une certaine quantité de chlore qui fera admettre dans l'indigo une quantité de matière colorante plus grande que celle qu'il contiendra réellement, attendu que le chlore n'agit sur l'indigo mélangé à l'acide sulfureux qu'après que cet acide a été transformé en acide sulfurique. Les matières qui accompagnent quelquefois l'indigo peuvent aussi, quand elles sont en certaine quantité, absorber du chlore et devenir ainsi une nouvelle cause d'erreur. Enfin la manière inégale dont se décolore l'indigo, suivant qu'il est mélangé au chlore brusquement ou peu à peu et par petites portions, la manière plus ou moins parfaite avec laquelle se sera opérée la dissolution de l'indigo dans l'acide $\dddot{S}$, et les variations qui surviennent souvent dans la composition de la liqueur titrée de chlore, sont autant de causes qui peuvent fausser les résultats de ce procédé, sans parler de l'influence qu'exercerait encore sur ces résultats l'introduction dans l'indigo de quelques centièmes d'arsénite calcique ou de tout autre corps de cette espèce, car nous avons vu que l'indigo n'est décoloré par le chlore en présence de l'acide arsénieux qu'autant que cet acide est préalablement passé à l'état d'acide arsénique, § 36.

Dans l'intention de parer à quelques uns des inconvénients de ce procédé, M. Henri Schlumberger y a introduit les modifications suivantes : pour n'avoir point à titrer la dissolution de chlorure de chaux dans tous ses essais d'indigos du commerce, il opère toujours en même temps et comparativement sur l'indigo pur. Il se procure ce dernier en recueillant l'écume (la fleurée) qui se forme continuellement à la surface des cuves de bleu d'indigo, et en traitant cette écume par le chloride hydrique étendu d'eau, qui en enlève toutes les substances étrangères. Le résidu de cette opération, lavé sur un filtre et avec beaucoup de soin, est desséché et introduit ensuite dans des flacons bouchés à l'émeri où il est conservé à l'abri de l'humidité. A défaut de ces écumes, on monte une petite cuve d'indigo en

mélangeant dans 50 parties d'eau 3 parties de chaux vive préalablement hydratée, 3 parties de sulfate ferreux et une partie d'indigo bien broyé à l'eau. Après avoir remué ce mélange pendant quelques heures, on l'abandonne au repos. La partie claire, décantée dans un vase quelconque, est exposée au contact de l'air, où on l'agite avec un balai pour mieux favoriser l'oxidation et la précipitation de l'indigo. Le dépôt qui se forme dans cette circonstance est alors traité par le chloride hydrique comme la fleurée. Pesant 1 gramme de son indigo normal et 1 gramme de chacun des indigos dont il veut connaître la richesse, M. Schlumberger les introduit séparément avec 12 grammes d'acide sulfurique de Saxe (1), en prenant toutes les précautions indiquées précédemment, p. 432, dans des capsules de porcelaine de 8 à 10 centimètres de diamètre qu'il recouvre de lames de verre. Après un contact de 24 heures à la température de 50 à 60° centigrades, ou de 12 heures à la température de 20 à 22°, il délaie peu à peu la solution sulfurique que renferme chaque capsule dans un litre d'eau mesuré d'avance dans autant de vases de verre qu'il y a de capsules employées à l'essai; alors arrive l'instant du dosage, pour lequel deux marches peuvent être suivies : ou l'on prend un volume constant de la dissolution d'indigo, 100$^{cc}$ par exemple, et l'on recherche le nombre de centimètres cubes d'une dissolution de chlorure de chaux nécessaire à la décoloration; dans ce premier cas, la richesse du principe colorant de la dissolution d'indigo est proportionnelle au nombre de centimètres cubes de la dissolution de chlore absorbé; ou, comme le fait M. Schlumberger, on prend un volume constant de la dissolution de chlorure de chaux, 5$^{cc}$ par exemple, et l'on recherche le volume d'indigo qu'elle décolore; dans ce deuxième cas, le pouvoir colorant d'un indigo est en raison inverse du volume

(1) Au lieu de peser ces 12 grammes, M. Schlumberger se sert d'une pipette, qui, à un trait x, contient exactement 12 grammes de liquide.

de la dissolution d'indigo décolorée. La préférence que M. Schlumberger accorde à ce dernier mode est fondée sur l'avantage qu'il présente d'enlever aux erreurs de mesurage presque toute importance, en raison de la quantité d'eau dont la dissolution indigotique est étendue. Voici, du reste, le résumé de l'opération : on mesure avec la pipette *f*, fig. 1, p. 31, 2 ½$^{cc}$ d'une dissolution de chlorure de chaux à 1° *B*, et on les verse dans un vase où l'on a déjà introduit, au moyen d'une burette divisée en 100 parties ou degrés, 50$^{cc}$ d'une dissolution sulfurique d'indigo. Si la teinte du liquide passe sur-le-champ au jaune, c'est qu'il y a excès de chlore; dans le cas contraire l'indigo prédomine, et il faut ajouter une ou plusieurs pipettes de chlorure jusqu'à ce que celui-ci soit en excès; alors, muni de la burette A remplie de dissolution sulfurique d'indigo, on recherche, par des additions successives, quel est approximativement le volume de cette dissolution qu'il convient d'ajouter à la liqueur pour la ramener de la couleur jaune à la teinte verdâtre qu'elle prend toujours quand l'indigo est en léger excès. Supposons qu'une pipette de chlorure de chaux ait décoloré 56$^{cc}$ d'une dissolution sulfurique d'indigo, on devra procéder à la vérification de ce rapport en introduisant dans un vase 56$^{cc}$ de sulfate d'indigo, et en y versant à la fois une pipette remplie de chlorure de chaux. Si la liqueur devient jaune, le chlore y sera en excès; si elle devient bleuâtre, il y aura excès d'indigo; on devra dans l'un et dans l'autre cas recommencer l'essai, et augmenter ou diminuer le volume du sulfate d'indigo jusqu'à ce qu'on ait trouvé un rapport tel que les deux volumes de liquide mélangés produisent une liqueur que l'addition d'une goutte d'indigo ferait passer au bleuâtre, ou celle d'une goutte de chlorure au jaune. On conçoit que les résultats d'une telle opération n'ont de valeur qu'autant qu'on s'arrête à la limite des deux couleurs. Du reste le point d'arrêt, difficile à trouver dans les autres indigos, l'est peu quand on expérimente sur l'indigo pur, car alors la teinte bleue qui dé-

note un excès d'indigo n'est point altérée par la couleur jaune ou verdâtre que donnent aux indigos de qualités inférieures les substances étrangères qui les accompagnent.

Maintenant, que, par des essais réitérés tant sur l'indigo normal employé comme terme de comparaison que sur les indigos du commerce, on ait trouvé qu'un même volume de dissolution de chlorure de chaux ($2 \frac{1}{2}$ cc par exemple) décolore,

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 48cc de la dissolution sulfurique d'indigo normal, | | | | |
| 57cc d'une dissolution sulfurique d'indigo du commerce | | | | A, |
| 64cc | id. | id. | id. | B, |
| 80cc | id. | id. | id. | C, |
| 120cc | id. | id. | id. | D; |

il sera facile de calculer la quantité du principe colorant de ces divers indigos, puisqu'elle est en raison inverse du volume de la dissolution sulfurique décolorée.

P étant le nombre de centimètres cubes de la dissolution d'indigo normal, Q celui des indigos du commerce, on aura la proportion :
Q : P :: 100 : x, par conséquent,

pour l'indigo A, $57 : 48 :: 100 : x = \frac{48 \times 100}{57} = 84{,}21$ p. 0/0.

— B, $64 : 48 :: 100 : x = \frac{48 \times 100}{64} = 75$ p. 0/0.

— C, $80 : 48 :: 100 : x = \frac{48 \times 100}{80} = 60$ p. 0/0.

— D, $120 : 48 :: 100 : x = \frac{48 \times 100}{120} = 40$ p. 0/0.

Désirant être fixé sur le degré de précision du dosage des indigos par le chlorure, M. Schlumberger a dosé par deux autres méthodes un indigo Java dont il avait déterminé le titre

à . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 84,3 en employant le chlorure
par le procédé *b p* 429 il a trouvé. . . . . 78,6
et par le procédé *a p* 429 il a trouvé. . . 86,2 (1).

(1) La différence entre ces deux nombres provient de ce que dans le deuxième cas M. Schlumberger a négligé de brûler le résidu de l'opération et d'en soustraire le poids des cendres.

Au travail de ce chimiste (1) est joint un tableau que nous reproduisons ci-après, et dans lequel est représentée la quantité de matière colorante que renferment 100 parties d'indigo. Dans une colonne de ce tableau il indique le prix de vente des indigos, et dans un autre le prix de revient d'un degré ou d'un centième d'indigo, qu'il a calculé en divisant le nombre qui représente le prix d'achat d'un kilogramme d'indigo par celui qui exprime la quantité de matière colorante renfermée dans 100 parties de ce même indigo. Ainsi, en supposant que l'indigo B ci-dessus ait coûté 24 fr. le kil., $\frac{24}{75} = 0{,}32^c$, qui est le prix de revient de 1 degré de cet indigo; que le prix d'achat de l'indigo D soit de 18 fr. $\frac{18}{40} = 0{,}45^c$ sera le prix de revient d'un degré de cet indigo. On voit par conséquent que, malgré la différence de 6 fr., l'indigo B est encore plus avantageux que l'indigo D. La proportion suivante fait connaître ce qu'il faudrait payer l'indigo D pour qu'il fût d'un prix correspondant à celui de l'indigo B, $75 : 24 :: 40 : x = \frac{24 \times 40}{75} = 12$, fr. 8.

Il y aurait toutefois encore à tenir compte de la dépréciation que lui donne son mélange avec 60 parties de matières étrangères plus ou moins nuisibles dans une opération de teinture.

---

(1) Tome XV, page 277, des *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*.

| DÉSIGNATION DE LA QUANTITÉ ET DE L'ESPÈCE DES INDIGOS. | Prix de vente d'un kilogr. indigo (1). | | Degrés de pureté de l'indigo, ou quantité d'indigotine contenue dans 100 parties indigo. | Prix du degré d'indigotine d'un kilogr. indigo. |
|---|---|---|---|---|
| | fr. | c. | | cent. |
| Indigo de Java, beau violet | 19 | » | 71 | 26,8 |
| — — fin violet | 24 | » | 88 | 27,3 |
| — — fin violet | 22 | » | 78 | 28,2 |
| — — surfin violet | 25 | » | 85 | 29,4 |
| — — surfin violet | 26 | » | 84 | 31 |
| — — pourpre | 28 | » | 89 | 31,5 |
| — — surfin violet | 25 | 50 | 81 | 31,5 |
| — — beau violet | 23 | » | 71 | 32,4 |
| — — pourpre | 29 | » | 89 | 32,8 |
| — — surfin pourpre | 32 | » | 96 | 33,3 |
| — — surfin violet | 26 | » | 74 | 35,1 |
| — — surfin pourpre | 30 | » | 84 | 35,7 |
| — — beau bleu (renfermés dans une même caisse non assortis) | 22 | 50 | 88 | 25,5 |
| — — bleu-violet | | | 85 | 26,4 |
| — — bleu-violâtre | | | 84 | 26,8 |
| — — bleu-violet foncé | | | 77 | 29,2 |
| — — bleu-violet terne | | | 72 | 31,2 |
| — — bleu-noir | | | 64 | 35,1 |
| — — beau bleu (renfermés dans une même caisse) | 49 | 50 | 73 | 26,7 |
| — — fin violet pourp. | | | 63 | 31 |
| — — bleu noir | | | 56 | 35 |
| Indigo de Bengale, fin violet | 23 | » | 85 | 27 |
| — — fin violet | 22 | » | 78 | 28,2 |
| — — fin violet | 23 | 25 | 82 | 28,3 |
| — — fin violet | 23 | » | 79 | 29,1 |
| — — surfin violet | 23 | 90 | 82 | 29,2 |
| — — fin violet | 22 | » | 74 | 29,7 |
| — — fin violet | 21 | 50 | 70 | 30,7 |
| — — surfin violet | 25 | » | 80 | 31,2 |
| — — fin violet | 26 | » | 83 | 31,3 |
| — — surfin violet | 25 | » | 78 | 32 |
| — — surfin pourpre | 31 | 75 | 95 | 33,4 |
| — — fin violet-rouge | 25 | 50 | 75 | 34 |
| — — bas cuivré (très dur) | 16 | » | 45 | 35,5 |
| — — violet | 24 | » | 66 | 36,3 |
| — — fin violet-pourpre | 28 | » | 73 | 38,3 |
| Indigo Caraque | 20 | 50 | 81 | 25,3 |
| — — | 18 | » | 70 | 25,7 |

(1) Prix de vente à Mulhouse en mai 1841.

| DÉSIGNATION. DE LA QUALITÉ ET DE L'ESPÈCE DES INDIGOS. | | Prix de vente d'un kilogr. indigo. | Degrés de pureté de l'indigo, ou quantité d'indigotine contenue dans 100 parties indigo. | Prix du degré d'indigotine d'un kilogr. indigo. |
|---|---|---|---|---|
| | | fr. c. | | cent. |
| Indigo Caraque. . . . . . . . . . . . . . . | | 16 » | 59 | 27,1 |
| — — . . . . . . . . . . . . . | | 20 50 | 75 | 27,3 |
| — — . . . . . . . . . . . . . | | 19 50 | 66 | 29,5 |
| — — . . . . . . . . . . . . . | | 17 50 | 56 | 31,2 |
| Indigo Guatimala flor. . . . . . . . . . . | | 18 » | 55 | 32 7 |
| Indigo de Kurpah . . . . . . . . . . . . | | 15 50 | 74 | 20,9 |
| — — . . . . . . . . . . . . . | | 18 » | 78 | 23 |
| — — bleu . . . . . | renfermés dans une même caisse | 13 50 | 68 | 20 |
| — — bleu-violâtre. . | | | 54 | 25 |
| — — bleu-violâtre. . | Idem. | 14 50 | 64 | 22,6 |
| — — bleu-foncé. . . | | | 64 | 22,6 |
| — — bleu-violet. . . | Idem. | 16 50 | 63 | 26,2 |
| — — bleu-viol. foncé | | | 60 | 27,5 |
| Indigo de Madras . . . . . . . . . . . . | | 12 80 | 58 | 22 |
| — — . . . . . . . . . . . . . | | 12 10 | 42 | 28,8 |
| — — . . . . . . . . . . . . . | | 14 » | 32 | 43,7 |
| Indigo de Manille, bleu. . . . . . | renfermés dans une même caisse | 16 » | 30 | 32 |
| — — bleu foncé. . . | | | 42 | 38,1 |
| — — bleu ordinaire. | Idem. | 14 50 | 42 | 34,5 |
| — — bleu très foncé. | | | 40 | 36,2 |
| Indigo de Bombay, bleu clair. . . | Idem. | 9 » | 35 | 25,8 |
| — — bleu terne. . . | | | 31 | 29 |
| — — taché très sale. | | | 29 | 31 |
| — — brun-noir. . . | | | 27 | 33,3 |
| Indigo des Philippines . . . . . . . . . . . | | 18 » | 43 | 41,9 |
| Indigo du Polygonum tinctorium (1). . . . | | » » | 43 | » |
| — — — . . . . | | » » | 34 | » |
| — — — . . . . | | » » | 28 | » |
| — — — . . . . | | » » | 14 | » |

Lorsqu'on est aussi sûr que M. Schlumberger d'opérer exactement la dissolution de l'indigo et de saisir le point d'arrêt, et que, d'autre part, l'indigo que l'on veut doser ne renferme

(1) Ces indigos du polygonum tinctorium ont été adressés à la Société industrielle de Mulhouse par M. Spoerlin, de Vienne.

aucune substance de nature à absorber le chlore, ce procédé peut fournir des résultats exacts; mais en général nous pensons avec M. Chevreul que pour des essais de ce genre il convient de ne pas s'en rapporter entièrement à un seul procédé, qu'il est prudent au contraire d'en employer plusieurs.

*Indigotine.*

| | Colorable. | Colorée. |
|---|---|---|
| Formule . | $C^{16} H^{12} N^2 O^2$ | $C^{16} H^{10} N^2 O^2$ |
| Équivalent. | 1474,88 | 1462,40 |

§ 388. L'indigotine *colorée* n'est à proprement parler que de l'indigo ramené à son plus grand état de pureté, c'est-à-dire débarrassé de toute substance étrangère. Ce principe immédiat, découvert par M. Chevreul, a reçu plusieurs dénominations. On lui donne, par exemple, les noms *de bleu d'indigo* par opposition au pourpre d'indigo, qu'on rencontre dans les indigos du commerce; d'*indigo oxidé*, par opposition à l'indigo désoxidé ou réduit; enfin d'*indigotine bleue*, par opposition à l'indigotine blanche ou désoxigénée.

L'*indigotine colorable*, outre les noms qu'elle a en opposition avec ceux de l'indigotine colorée, porte encore celui d'*indigogène*, parce qu'au contact de l'air elle s'oxide et passe au bleu. Elle n'existe point toute formée dans les indigos du commerce; mais, par les traitements variés qu'on leur fait subir, on ramène facilement l'indigotine colorée à l'état d'indigotine colorable où elle se trouvait primitivement dans la plante d'où l'on retire les indigos.

Ces deux principes immédiats, quoique dérivant l'un de l'autre, ne diffèrent pas seulement par la couleur, mais encore par le plus grand nombre de leurs propriétés chimiques. Le premier est insensible à l'action de l'air, de l'eau, des acides et des alcalis faibles; il n'y a que les corps capables de modifier ou d'altérer sa molécule qui puissent agir sur elle. Ne jouant ni le rôle d'acide, ni celui de base, il est, par rapport aux matières

colorantes, ce que sont parmi les composés oxidés du premier ordre les suroxides manganique et plombique. Le second, au contraire, est d'une sensibilité extrême ; il est impressionné par l'oxigène et par tous les composés oxidés ; il fonctionne à la manière des acides en produisant avec les bases salifiables de véritables combinaisons salines.

Il est admis par tous les chimistes que, pour faire passer l'indigotine colorée à l'état d'indigotine colorable, il ne faut que la soumettre, dans des conditions convenables, à l'action de certains agents désoxidants, et que, pour produire l'effet inverse, c'est-à-dire pour faire passer l'indigotine colorable à l'état d'indigotine colorée, il faut l'exposer à l'action d'agents oxidants. Cependant tous ne sont pas d'accord sur l'effet même que produisent les agents désoxidants sur l'indigotine colorée, et les agents oxidants sur l'indigotine colorable.

Relativement à la première de ces transformations, les uns, adoptant une opinion émise par Berthollet, voient dans les agents désoxidants des corps qui fournissent, soit à leurs dépens, soit par l'influence qu'ils exercent sur des composés hydrogénés, 1 éq. d'hydrogène à l'indigotine colorée, pour la transformer en indigotine colorable suivant la formule : $C^{16}H^{10}N^2O^2 + H^2$, et par conséquent ils admettent que l'oxigène brûle 2 volumes de l'hydrogène de l'indigotine colorable pour la transformer en indigotine colorée suivant l'équation :

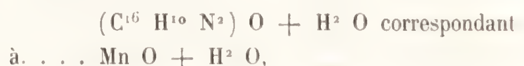


$$(C^{16}H^{10}N^2O^2, H^2) + O = (C^{16}H^{10}N^2O^2) + H^2O.$$

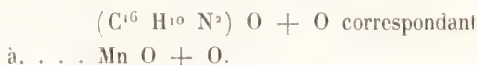
D'autres chimistes voient dans les agents désoxidants des corps capables d'enlever 1 éq. d'oxigène à la molécule d'indigotine colorée, et ont donné le nom d'*indigotine désoxidée* au produit de cette désoxidation. Suivant cette hypothèse les agents oxidants fixeraient 1 éq. d'oxigène sur la molécule, en sorte que, en supposant que l'indigo fût un métal semblable à l'étain, il passerait au blanc en se désoxidant et au bleu en s'oxidant, opinion diamétralement opposée à la première d'a-

près laquelle ce métal deviendrait blanc en s'hydrogénant, et bleu en se déshydrogénant.

Entre ces deux opinions extrêmes il en a été proposé de mixtes : M. Liebig, par exemple, compare l'indigotine colorable à l'hydrate manganeux, et l'on a :

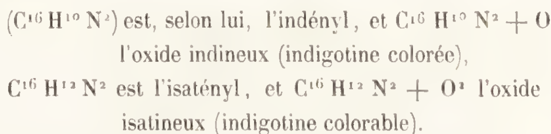

$(C^{16}\ H^{10}\ N^2)\ O + H^2\ O$ correspondant
à. . . . $Mn\ O + H^2\ O$,

et l'indigotine colorée au suroxide manganique, et l'on a :


$(C^{16}\ H^{10}\ N^2)\ O + O$ correspondant
à. . . . $Mn\ O + O$.

D'après cette manière de voir, les corps désoxidants enlevant de l'oxigène à l'indigotine colorée, la transformeraient en indigotine colorable qui s'emparerait de l'eau pour s'hydrater, et repasserait à son état coloré en se suroxidant à l'air comme l'hydrate manganeux quand il est exposé à l'influence de cet agent.

D'une autre part M. Berzélius admet que les agents oxidants et désoxidants transforment l'un dans l'autre deux radicaux hypothétiques par une addition ou par une soustraction d'hydrogène.


$(C^{16}\ H^{10}\ N^2)$ est, selon lui, l'indényl, et $C^{16}\ H^{10}\ N^2 + O$ l'oxide indineux (indigotine colorée),
$C^{16}\ H^{12}\ N^2$ est l'isatényl, et $C^{16}\ H^{12}\ N^2 + O^2$ l'oxide isatineux (indigotine colorable).

Ces diverses formules, qui servent à représenter la composition de l'indigo, ne se concilient que jusqu'à un certain point avec les faits.

La théorie de M. Liebig, en effet, quoiqu'en apparence la plus rationnelle, explique bien l'indifférence chimique de l'indigotine colorée qui serait elle-même un suroxide, mais elle n'explique pas comment ce prétendu suroxide, en se désoxidant, pourrait passer à un composé inférieur faisant fonction d'acide. Nous

savons bien que cette objection n'en sera pas une pour M. Liebig, qui ne reconnaît pas à l'indigotine colorable le pouvoir de faire fonction d'acide, puisque dans le travail qu'il a publié sur l'indigo (*Annales de chimie et de physique*, t. XXXV), et où il fait voir que durant la transformation de l'indigotine colorable en indigotine colorée, il y a fixation de 11 $\frac{1}{2}$ p. 0/0 d'oxigène. il dit (p. 271) que l'indigogène (indigotine colorable) se dissout dans les alcalis sans les saturer ; cependant nous ne partageons pas cette manière de voir, et nous aurons occasion de démontrer, en parlant des applications de l'indigo, que le succès des opérations de teinture qu'on réalise au moyen de cette matière colorante est précisément basé sur un principe tout opposé.

Laissant de côté à ce sujet une discussion qui serait déplacée ici, nous allons examiner les principales propriétés des indigotines colorable et colorée qui sont en rapport avec l'art de la teinture et de la toile peinte.

§ 389. *Indigotine colorée.* Cette substance se présente tantôt sous forme de corps amorphe bleu avec reflet cuivré, tantôt cristallisée sous forme d'aiguillettes cuivrées et d'un éclat métallique. Dans le premier cas elle est le produit du traitement qu'on fait subir à l'indigo pour le désoxider d'abord, puis le dissoudre et l'oxider ensuite à l'air; dans le second elle résulte de la sublimation à laquelle on soumet les indigos du commerce (Chevreul).

Selon M. Chevreul, en épuisant par les acides et par les alcalis l'indigo précipité d'une cuve, on obtient pour résidu de l'indigotine purifiée. M. Dumas (1) admet au contraire que l'indigotine ainsi obtenue n'est pas pure, qu'elle renferme toujours une certaine quantité de soufre provenant de la réduction du sulfate calcique, sous la double influence de l'alcali et de la matière organique ; il propose donc de soumettre l'indigotine à l'action du sulfide carbonique qui dissout le soufre, et d'employer l'alcool pour enlever l'excès de sulfide.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. II, p. 205.

Pour obtenir l'indigotine colorée en belles aiguilles cristallines de 2 à 3 centimètres de longueur, il faut chauffer l'indigotine amorphe dans un tube de verre au travers duquel on dirige un courant d'hydrogène. La température du tube doit être graduellement élevée jusqu'à ce que la sublimation commence; mais pour que cette opération réussisse, il importe de bien régler le courant du gaz, afin qu'il ne soit pas trop rapide et qu'on ne soit point obligé d'élever trop haut la température.

Cette substance est neutre aux papiers réactifs, et l'eau, l'alcool et l'éther, n'exercent à froid aucune action sur elle; à chaud, sous l'influence d'une certaine pression, les deux derniers liquides peuvent la dissoudre en partie, en moins grandes proportions cependant que l'esprit de bois et l'acétone. La matière colorante se précipite toujours par le refroidissement. Les dissolutions alcalines faibles n'agissent pas sur elle tant qu'elle n'est pas accompagnée de substances étrangères. Les mêmes dissolutions concentrées, telles que celle de l'hydrate potassique, en déterminent l'oxidation à chaud, et la transforment en produits sur la nature desquels les chimistes ne sont pas définitivement fixés.

Les acides organiques et les acides inorganiques étendus d'eau, qui ne sont pas de nature à agir comme agents oxidants, ne lui font éprouver aucune altération. C'est ainsi que l'indigotine colorée se conserve au contact des acides acétique, tartrique, oxalique, citrique, malique, gallique, tannique, lactique, etc., et des acides sulfurique faible, phosphorique, arsénique, arsénieux, borique, chlorique et nitrique très étendus, tandis qu'elle s'altère en présence des acides chloreux, hypo-chloreux, iodique, nitrique, manganique, chromique et ferrique, qui lui cèdent de l'oxigène et la transforment en produits dérivés très nombreux. L'action que les acides nitrique et chromique exercent sur elle a particulièrement fixé l'attention des chimistes. (Voy. à cette occasion le rapport de M. Berzélius, Paris, 1843.)

Comme ces derniers acides détruisent la molécule indigotique,

ils sont employés avec succès pour produire des enlevages sur fonds bleus.

De toutes les propriétés de l'indigotine colorée, aucune n'est plus digne d'éveiller l'attention du fabricant que celle dont elle jouit de passer à l'état d'indigotine colorable sous l'influence de certains corps dans des conditions déterminées, puisque l'art de l'appliquer et de la fixer sur le tissu repose sur la connaissance de ce genre de réactions.

Toutes les fois que l'indigotine colorée est en présence d'un excès de base salifiable et d'un corps avide d'oxigène, elle passe à l'état d'indigotine colorable et s'empare de l'alcali pour former un composé soluble ou insoluble selon la nature et la proportion de cette base.

Les oxides potassique, sodique et ammonique convenablement étendus ne font subir aucune altération à l'indigotine colorée; mais si l'on fait intervenir certains corps avides d'oxigène, elle ne tarde pas à passer à l'état d'indigotine colorable. Si, par exemple, elle se trouve en présence de matières organiques nitrogénées qui subissent la fermentation putride, elle passe au jaune et devient soluble à la faveur de l'ammoniaque qui s'est développée et avec laquelle elle forme une combinaison

Si, faisant chauffer une solution d'hydrate potassique ou sodique dans un vase de fer, de grès ou de verre, on y ajoute de l'indigotine colorée et en même temps soit du soufre, du sélénium, du tellure, du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du zinc, de l'étain, du sulfide hypo-arsénieux, du sulfide arsénieux, du sulfure antimonique, des phosphures et arséniures alcalins, de l'amalgame de potassium et de sodium, soit enfin des oxides ferreux, manganeux ou stanneux, l'indigotine colorée passe à l'état d'indigotine colorable et forme avec les oxides potassique et sodique des combinaisons solubles, quelles que soient d'ailleurs les proportions de bases employées.

Quand, dans ces mêmes circonstances, au lieu de potasse, de soude ou d'ammoniaque, on fait usage de toute autre base alca-

line, par exemple de baryte, de strontiane, de chaux ou de sulfures alcalins, l'indigotine colorée se réduit aussi, mais elle se dissout en partie seulement ou en totalité suivant les proportions de bases; en partie lorsqu'il y a excès de base, de chaux par exemple, attendu que dans ce cas l'indigotine forme avec elle un composé peu soluble, en totalité quand il n'y a que 1 éq. de chaux.

Parmi les corps qu'on emploie comme désoxidants dans le genre de réactions qui nous occupe, il en est un grand nombre qui n'exercent aucune action sur la matière colorante, quelle que soit la proportion dans laquelle ils se trouvent : tels sont l'oxide ferreux, l'arsenic, l'antimoine, le phosphore, l'étain, les sulfures et les sulfides, etc.; mais nous avons remarqué que l'oxide stanneux, lorsqu'il est en certaine proportion et pendant un certain temps en présence de l'indigo, le fait passer au vert et au gris sans qu'il y ait moyen de lui rendre sa couleur primitive. Ces corps simples et ces composés binaires avides d'oxigène peuvent être remplacés par le sucre de raisin ou par celui d'amidon (glucose). Lorsqu'à une solution d'hydrate potassique on ajoute de l'indigotine avec un de ces sucres et qu'on fait bouillir le tout, l'indigotine est réduite, et le sucre, en absorbant de l'oxigène, passe à l'état de formiate potassique. M. Fritzsche a mis cette propriété à profit pour faire cristalliser par voie humide l'indigotine colorée. Après avoir introduit dans un flacon de 6 litres de capacité bouché à l'émeri 120 grammes d'indigo finement pulvérisé et broyé, 200 grammes d'une solution alcoolique, le plus concentrée possible, d'oxide sodique, il remplit le flacon d'alcool à 75 p. 0/0 bouillant et saturé de glucose; puis, après avoir bien agité le tout, il l'abandonna au repos. Quand la liqueur fut claire, il la décanta dans un vase pour l'exposer au contact de l'air. Alors, sous l'influence de l'oxigène de l'air, il se forma un dépôt d'indigotine colorée qui passa du rouge au violet, et de cette dernière couleur au bleu. M. Fritzsche lava ce dépôt à l'alcool et à l'eau bouillante, le dessécha, et de 180 gr. d'indigo retira 60 grammes d'indigotine bien cristallisée.

Il est à remarquer que sous l'influence d'un alcali et par le concours des corps qui peuvent, selon l'hypothèse que l'on adopte, désoxider ou hydrogéner l'indigotine colorée, celle-ci passe toujours à l'état d'indigotine colorable. Il est cependant une circonstance particulière où ce principe immédiat est rendu soluble et colorable sans le concours d'un alcali : c'est lorsqu'on le met en présence d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. En effet, 3 volumes du premier de ces corps et 1 volume du dernier, constituent un mélange désoxidant qui, mis en contact à l'abri de l'air avec l'indigotine colorée, la réduit et la fait passer à l'état soluble. Quand la liqueur étendue d'eau est exposée à l'air, il y a formation d'un précipité vert qui passe peu à peu au bleu; mais dans cette circonstance l'indigotine est toujours plus ou moins altérée par la présence d'une substance floconneuse d'un gris verdâtre qui se produit et ne subit plus les métamorphoses si bien connues de l'indigotine dans ses deux états.

Ce que nous avons dit de l'action des principaux agents oxidants sur les matières colorantes, § 359, peut expliquer comment l'indigotine colorée se comporte en leur présence. Du reste, en traitant des moyens de produire des enlevages blancs sur fonds bleus d'indigo, nous insisterons sur les corps employés dans cette partie de la fabrication, et qu'il importe de connaître.

§ 390. Enfin l'acide sulfurique concentré en contact avec l'indigotine colorée se comporte d'une manière toute particulière ; au lieu d'altérer la molécule d'indigo, comme les autres acides qui exercent une action sur elle, il ne fait que la modifier.

Quand on reconnut en 1740 à l'acide sulfurique la propriété de dissoudre l'indigo, on crut que là se bornait son action sur cette matière colorante, qui, ainsi rendue soluble, semble en effet au premier abord n'avoir pas changé de nature, passant toujours au jaune en présence des agents réducteurs, et reprenant sa couleur naturelle sous l'influence de l'air ou de l'oxigène. Plus tard, ayant observé que les éléments de l'acide sulfurique

s'ajoutent dans ce cas en tout ou en partie à ceux de la molécule indigotique, et considérant alors l'indigo comme une base, on voulut admettre l'existence d'un sulfate et d'un acétate d'indigo; mais cette hypothèse étant en opposition avec tous les faits qui refusent à l'indigo le pouvoir de jouer le rôle de base à la manière de la quinine, de la morphine, etc., M. Berzélius et M. Walter-Crum firent connaître enfin la véritable nature des combinaisons qui naissent de l'action de l'acide sulfurique sur l'indigo.

Quand on traite une partie d'indigo desséché à 100° puis finement pulvérisé et même broyé à la molette, par 15 à 20 parties d'acide sulfurique, et que l'on favorise la réaction par une élévation de température de 50 à 60°, l'indigo se dissout sans dégagement d'acide sulfureux, passe au jaune, puis au vert, et revient ensuite à sa teinte primitive, le bleu intense. Une telle dissolution est essentiellement formée par un acide coloré auquel on a donné les dénominations d'acide sulf-indigotique (Chevreul), et d'acide sulf-indilique (Dumas). Or la formation de cet acide complexe ayant lieu d'après la règle *b* p. 337, sa composition doit être représentée par les éléments de la molécule d'indigo qui a perdu 2 volumes d'hydrogène remplacés par 2 volumes d'acide sulfureux, le tout combiné d'une manière particulière à 1 éq. d'acide sulfurique d'après l'équation
$$C^{16} H^{10} N^2 O^2 + 2\dddot{S} = (C^{16} H^8 N^2 O^2 \ddot{S}, \dddot{S}) + H^2 O.$$

Outre l'acide sulf-indigotique, cette dissolution sulfurique d'indigo renferme encore l'excédant de l'acide sulfurique employé, les matières étrangères à l'indigo, si l'on a fait usage d'un indigo du commerce, enfin un autre acide complexe que M. Berzélius appelle acide hypo sulfo-indigotique. Pour la débarrasser de toutes ces substances étrangères, on l'étend d'eau, et par une décantation ou une filtration on en sépare au besoin les parties insolubles. On la sature alors de carbonate potassique ou sodique, et il se produit aussitôt du sulfate potassique, du sulf-indigotate potassique et de l'hypo-sulf-in-

digotate de la même base. Or, comme le sulf-indigotate jouit de la propriété d'être très soluble dans l'eau pure et d'être insoluble dans l'eau chargée de matières salines, il se précipite dans cette circonstance à la faveur du sulfate potassique maintenu en dissolution dans l'eau, et se trouve ainsi séparé des autres matières étrangères solubles qui l'accompagnent. Recueillant le précipité sur un filtre, on l'y laisse égoutter pour le laver ensuite avec une eau saturée d'acétate potassique, qui dissout le sulfate potassique sans attaquer sensiblement le sulf-indigotate. Le premier de ces sels une fois enlevé, le dernier l'est à son tour par l'alcool qui dissout l'excès d'acétate sans attaquer le sulf-indigotate. C'est un composé de ce genre qui constitue le *carmin d'indigo*, qu'on vend aussi dans le commerce sous le nom d'indigo soluble. Pour plus d'économie dans la préparation en grand du carmin d'indigo, on remplace ordinairement le carbonate potassique par le carbonate sodique. Il se forme dans ce cas du sulfate dont on débarrasse facilement le carmin en laissant égoutter le précipité et en l'abandonnant à lui-même. Ce sulfate en effet ne tarde pas à cristalliser, et ses cristaux viennent s'effleurir à la surface du carmin, dont on le sépare mécaniquement et sans aucune peine. 100 parties de carmin d'indigo pur incinérées avec un peu de nitrate ammonique doivent laisser pour résidu, si ce premier est à base potassique, un poids de sulfate potassique = à 33,77; s'il est à base sodique, un poids de sulfate sodique = à 29,42.

Si, au lieu d'employer la même quantité d'acide que ci-dessus, on en diminue la proportion, que, par exemple, pour une partie d'indigo, on emploie 5 parties d'acide sulfurique, l'indigo se dissout encore sans dégagement d'acide sulfureux, pourvu que l'on prenne les mêmes précautions; mais la liqueur, d'un pourpre très intense, au lieu d'être bleue, se décompose en présence d'une certaine quantité d'eau, et donne lieu à un précipité dont le volume varie selon l'espèce d'acide dont on a fait usage, selon que l'addition de l'eau a été immédiate ou non,

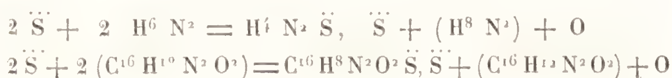
selon enfin que la dissolution est ou non portée à l'ébullition.

Quand on fait usage d'acide sulfurique des chambres, et que l'eau est ajoutée dès que la dissolution sulfurique d'indigo est opérée, ou que l'on fait bouillir cette dissolution étendue, on obtient un précipité très abondant auquel Walter-Crum a donné le nom de *phénicine*, Berzélius celui de *pourpre d'indigo*, et M. Chevreul celui d'acide *sulfo-purpurique*. — Ce précipité recueilli sur un filtre est lavé avec le chloride hydrique étendu d'eau, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'acide sulfurique. Les chimistes qui en ont fait l'analyse le représentent par $2\,C^{16}\,H^{10}\,N^2\,O^2 + 2\,\dddot{S}$; par conséquent dans cette combinaison la molécule de l'indigo prendrait un état isomérique et se doublerait, puisque, pour la même quantité d'acide, la quantité de tous les autres éléments est double. En apportant à la formule de ce composé une légère correction, nous en faisons rentrer la formation dans la règle *a*, p. 337; par conséquent $C^{16}\,H^{10}\,N^2\,O^2 + \dddot{S} = (C^{16}\,H^3\,N^2\,O^2\,\ddot{S})\,H^2\,O$; et ainsi ce composé, qui ne renfermerait pas d'acide sulfurique, mais de l'acide sulfureux, serait réellement de l'indigotine colorée dont 2 volumes d'hydrogène enlevés se trouveraient remplacés par 2 volumes d'acide sulfureux. Il resterait toutefois à expliquer comment cette molécule joue le rôle d'acide que l'indigo normal ne joue pas; mais, du reste, cette manière de représenter la constitution de ce composé répondrait à l'opinion émise par M. Dumas, que l'indigo est une espèce d'alcool. La phénicine serait l'éther indigo-sulfatique, et l'acide sulf-indilique le correspondant de l'acide sulfo-vinique.

La justesse de cette hypothèse concernant la constitution de ces composés sera vérifiée du moment où l'on parviendra, comme nous l'espérons, à produire avec l'aide de l'acide oxalique la molécule oxalo-indigotique correspondant à l'éther oxalique, et qui aurait pour formule : $(C^{16}\,H^8\,N^2\,O^2\,\ddot{C})$, et la molécule acide oxalo-indigotique correspondant à l'acide oxalovinique, et dont la formule serait $(C^{16}\,H^8\,N^2\,O^2\,\ddot{C},\ddot{C})$. Il est

inutile de faire ressortir de quel intérêt serait pour les fabricants la formation de composés dans lesquels l'acide sulfurique libre, qui brûle les tissus, serait remplacé par l'acide oxalique.

On pourrait aussi admettre que l'indigo en présence de l'acide sulfurique se comporte à la manière de l'ammoniaque, et qu'avec 1 éq. d'eau, il donne naissance à une base qui reste en combinaison avec l'acide formé aux dépens des éléments de l'acide sulfurique et de l'indigo :



$$2\,\dddot{S} + 2\,H^6N^2 = H^4N^2\ddot{S},\ \dddot{S} + (H^8N^2) + O$$
$$2\,\dddot{S} + 2\,(C^{16}H^{10}N^2O^2) = C^{16}H^8N^2O^2\ddot{S},\ \dddot{S} + (C^{16}H^{12}N^2O^2) + O$$

Quant à l'acide hypo-sulf-indigotique, il correspond probablement à l'acide éthionique, et par conséquent est le produit consécutif de l'action qu'exerce l'acide sulfurique sur l'indigo.

Le sulf-indilate potassique ou sodique (carmin d'indigo) se dissout dans l'eau distillée ou pure ; mais quand, à cette dissolution concentrée, on ajoute une dissolution saline à base potassique, sodique, barytique, strontique ou calcique, plombique, argentique ou mercurique, elle se trouble, et le sel se dépose quelquefois après avoir éprouvé une double décomposition ; tandis que les sels ammoniacaux, manganeux, zinciques, cuivriques, aluminiques, ferreux et ferriques ne troublent jamais une semblable dissolution.

Tous les sulf-indilates se décolorent par la potasse, et reprennent toujours la couleur bleue qui leur est propre quand on les sature par un acide, pourvu qu'ils n'aient pas été portés à l'ébullition, car alors il y a dégagement d'ammoniaque, et la molécule indigotique est détruite.

Tous les corps qui sont capables d'agir comme agents réducteurs sur l'indigotine colorée réduisent et décolorent aussi l'acide sulf-indilique ; le zinc, par exemple, sous l'influence de l'eau, s'oxide aux dépens d'une portion de l'oxigène de ce liquide,

et le réduit en produisant une combinaison incolore qui repasse peu à peu au bleu au contact de l'air.

Tous les corps capables de favoriser la désoxidation et la dissolution de l'indigotine colorée, sous l'influence des alcalis, se comportent de la même manière. Le pourpre d'indigo traité par l'acide sulfurique se dissout, se transforme en acide sulf-indilique, et au contact des agents réducteurs se comporte comme le dernier acide.

Dans l'application du sulfate d'indigo en fabrique, est-ce l'acide sulf-indilique, ou le pourpre d'indigo, ou un mélange de ces deux composés qui présente le plus d'avantage? Si l'on était fixé à cet égard, rien ne serait plus facile que de développer l'un de ces corps aux dépens de l'autre, ou de les obtenir mélangés dans le rapport le plus convenable, puisqu'il ne s'agirait que de faire varier les proportions de l'acide sulfurique et les conditions de la dissolution. Les proportions d'acide que l'on emploie à la dissolution de l'indigo dans les fabriques, et qui sont précisément celles qui donnent naissance au pourpre d'indigo, portent à penser que ce composé n'est pas sans importance dans l'application de cette couleur. On prépare en effet l'indigo soluble (sulfate d'indigo) en versant sur 1 kil. d'indigo, finement pulvérisé et broyé qu'on introduit dans un vase de verre, de grès ou de porcelaine, un mélange formé de

1 kil. acide sulfurique de Saxe,

et de

1 kil. acide sulfurique concentré ordinaire (1).

Le mélange d'acide et d'indigo opéré, on l'abandonne à lui-même pendant 48 heures; puis, pour favoriser la dissolution de la matière colorante, on chauffe le vase au bain-marie jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur versée dans un vase empli d'eau s'y dissolve en colorant fortement le liquide sans produire de précipité, ce qui prouve que l'opération est achevée et

(1) Haussmann employait 6,5 parties d'acide sulfurique pour 1 d'indigo.

que l'indigo est parfaitement dissous. Cette dissolution refroidie, on l'étend d'eau pour l'amener à 18° B: or, d'après ces proportions, la liqueur renferme évidemment du pourpre d'indigo, à moins que par suite du contact prolongé de l'indigo et de l'acide il ne se soit formé de l'acide sulf-indilique.

Dans la préparation du bleu d'indigo soluble, il faut éviter que la température du mélange ne s'élève trop et ne détruise ainsi la matière colorante, surtout lorsqu'on opère sur les indigos du commerce. Il est à remarquer que l'indigotine pure développe moins de chaleur durant son mélange avec l'acide sulfurique qu'un indigo renfermant, soit du brun d'indigo, soit des matières étrangères telles que la fécule : aussi y a-t-il avantage à débarrasser d'abord l'indigo, au moyen d'un alcali, du brun qu'il pourrait renfermer. Cette précaution est inutile dans la préparation du *carmin d'indigo*, toujours préalablement séparé, par une filtration, des substances étrangères insolubles qu'il renferme, et des substances solubles par l'acétate potassique, qui le rend momentanément lui-même insoluble.

§ 391. *Indigotine colorable.* Pendant longtemps on n'a point séparé ce corps des bases avec lesquelles on l'obtenait en combinaison, et on ne le connaissait dans cet état que sous le nom d'indigo réduit ; mais du moment où on lui a reconnu un rôle acide, on est parvenu à l'isoler. On le retire de l'indigo par les procédés décrits précédemment : seulement, au lieu de précipiter l'indigotine par un acide en présence de l'air, on doit opérer à l'abri de ce fluide, et à cet effet on siphone la solution alcaline d'indigotine colorable dans un flacon rempli de gaz carbonique, qui contient un peu plus d'acide acétique ou de chloride hydrique chargé d'acide sulfureux qu'il n'en faut pour saturer la base. Dès que les deux liquides sont mis en contact, il se forme un précipité abondant de flocons blancs plus ou moins grisâtres, selon qu'on a su se préserver plus ou moins du contact de l'air durant l'expérience. On recueille le précipité sur un filtre et on le lave promptement, d'abord à l'eau froide privée d'air et

saturée d'acide sulfureux, dans le double but de prévenir l'oxidation et la dissolution de l'indigotine colorable qui se dissout toujours lég`rement dans l'eau pure, et ensuite à l'eau pure, pour enlever l'acide sulfureux. Ces lavages achevés, le filtre chargé de matières est passé entre des feuilles de papier buvard, puis placé entre deux briques, pour être introduit ainsi dans le vide de la machine pneumatique, au-dessus d'un flacon d'acide sulfurique où il se dessèche complétement. On obtient ainsi une masse compacte dont la surface est ordinairement d'une teinte bleu-grisâtre par suite de l'action qu'exerce l'oxigène sur ses couches excentriques, et l'intérieur d'un blanc sale. Cette masse, à l'exception de ses parties colorées, peut être considérée comme de l'indigotine colorable sensiblement pure, et, dans cet état, être exposée au contact de l'air à la température ordinaire, sans éprouver d'oxidation marquée; mais quand on la chauffe avec précaution à l'air, il arrive un moment où elle présente tous les phénomènes d'un métal en combustion et devient d'un pourpre foncé (Berzélius). Hydratée, elle s'oxide déjà à la température ordinaire, et nous verrons que c'est sur cette propriété que repose l'art de fixer l'indigotine colorée sur les tissus.

M. Berzélius ayant fait connaître dans ses intéressants travaux toutes les particularités de ce corps à l'état d'isolement, nous nous bornerons à l'étudier dans ses combinaisons avec les bases, alors qu'il constitue avec elles de véritables bains de teinture. Ces dissolutions sont détruites par tous les acides, par l'acide carbonique même, qui, s'emparant de la base alcaline, chaux, potasse, soude ou ammoniaque, précipitent l'indigotine, ainsi que par tous les sels acides, et par ceux dont les bases sont trop faibles pour saturer les acides. Les bi-phosphates, les bi-arséniates, les bi-sulfates, les bi-chromates, les sels aluminiques, glaciniques, ferriques et chromiques déplacent tous sans exception l'indigotine. Dans ces derniers cas l'indigotine précipitée se trouve mélangée, soit avec un oxide (oxide alumi-

nique), soit avec un sel neutre insoluble (phosphate calcique). Cette propriété déplaçante des acides et des sels acides est mise à profit, savoir : celle de l'acide sulfurique faible ou de tout autre acide étendu, pour précipiter l'indigotine sur la toile et en favoriser l'oxidation ; celle des bi-phosphates calciques, § 51, du bi-arséniate potassique, § 63, de l'alun, § 149, des sels zinciques, §§ 207-211, pour déplacer cette matière colorante avant qu'elle adhère au tissu et pour en prévenir ainsi la fixation (Voyez *Réserve bleu de cuve*). On ne doit pas perdre de vue que tous ces déplacements peuvent être suivis de phénomènes d'oxidation ; ainsi les acides chromique, vanadique, manganique et nitrique non seulement déplacent l'indigotine colorable, mais encore peuvent lui céder une certaine quantité d'oxigène. De même les sels ferriques agissent d'abord comme les sels aluminiques, c'est-à-dire qu'ils mettent en liberté l'indigotine colorable; mais celle-ci, en contact avec l'oxide ferrique hydraté, réagit sur cet oxide, et il y a formation d'une certaine quantité d'oxide ferreux, et, partant, oxidation de l'indigotine.

Certaines dissolutions salines versées dans une solution d'indigotine la troublent à d'autres conditions : il peut y avoir en effet une double décomposition suivie ou non de phénomènes d'altération. Cette double décomposition sera simple si la base du sel n'est pas de nature à être réduite : ainsi une dissolution de sel stanneux, manganeux, cobaltique, niccolique ou ferreux, versée dans une solution d'indigotine, donne lieu à un double déplacement, et par suite à la formation d'un nouveau composé insoluble, à base d'oxide stanneux, manganeux, cobaltique, niccolique, etc. Cette double décomposition, au contraire, sera suivie de phénomènes d'altération lorsque la base du sel ajouté à la dissolution indigotique est d'une réduction facile, parce qu'alors l'indigotine colorable est aussitôt oxidée en même temps que l'oxide réductible passe, selon les circonstances, à l'état d'oxide inférieur ou de métal; c'est ce qui a lieu particulièrement avec les sels cuivriques, mercuriques, ar-

gentiques et auriques. Les premiers sont réduits à l'état d'oxide cuivreux quand le contact se fait sous l'influence d'une base, et de cuivre métallique quand c'est sous l'influence d'un acide, surtout de l'acide sulfurique. On prouve, du reste, que ces précipités ne sont pas de même nature en les soumettant à l'action de la chaleur dans des vases fermés, car les uns donnent par la sublimation des vapeurs violettes semblables à celles que produit l'indigo, les autres des vapeurs différemment colorées. (Voyez à ce sujet les expériences de Runge et celles de M. Berzélius, consignées dans les divers traités de chimie.

On met à profit l'action que les sels exercent sur les dissolutions alcalines d'*indigotine colorable* dans les fabriques, savoir, celle du chlorure stanneux, § 219, pour précipiter l'indigotine d'une cuve et pour l'imprimer ensuite (voyez *Bleu d'application solide*); celle des sels cuivriques, § 232-239, et mercuriques, § 263, pour s'opposer à la fixation de l'indigotine sur les parties du tissu qu'on veut *réserver*. Ces sels oxidants ont sur les sels acides qui sont employés dans le même but l'avantage d'oxider l'indigotine au moment où ils la déplacent, et par conséquent de la rendre moins apte encore à s'unir aux tissus. (Voyez *Gros bleu* et *Bleu lapis*.)

### *Garance.*

§ 392. Cette plante, qui était connue des Grecs et des Romains sous les noms d'Erytrodamus et de Voerantia, appartient à la famille des Rubiacées, qui fournit encore le Nona, le Chayavert, le Munget, l'Ouongkoudou et le Hachrout, dont nous aurons à dire quelques mots, attendu qu'ils renferment une matière colorante à peu près identique à celle que l'on extrait de la garance.

Cette plante paraît avoir été cultivée dans le Levant dès les temps les plus reculés. Les Hollandais l'importèrent dans leur pays, à la suite de leurs conquêtes, vers le milieu du XVIe siècle. Charles-Quint la fit cultiver en Alsace, et Col-

bert dans le comtat d'Avignon en 1666 ; mais ce ne fut réellement qu'en 1789 que cette culture s'établit dans le midi de la France par les soins de B. Bertin, secrétaire d'État. Elle ne parut que plus tard dans le nord de l'Allemagne. Les espèces particulièrement cultivées dans ces divers pays sont : le Rubia tinctorium, le R. Cordifolia, le R. Pérégrina. En Alsace on en connaît trois variétés entre lesquelles un botaniste distingué, feu M. Nestler, professeur à l'Académie de Strasbourg, a déclaré ne reconnaître aucune différence notable : la *garance noire*, la *garance de Turquie* et la garance qui, provenant de semis faits il y a une quinzaine d'années seulement, est par suite appelée *plante nouvelle*. La première fleurit rarement, et ne porte jamais de graines; la deuxième, qui fleurit plus souvent, n'en produit que de très petites ; la troisième fleurit toujours, et porte des graines assez fortes, semblables à celles de la garance d'Avignon, dont elle provient.

On n'emploie de cette plante que la racine, où le principe colorant rouge se trouve particulièrement accumulé. Cette racine est livrée à la consommation tantôt en nature, et porte alors le nom de *Lizaris* ou d'*Alizaris*, qui en est le nom arabe avec son article ; tantôt, et c'est ce qui a lieu le plus souvent, sous forme de poudre, et dans ce cas le nom générique de garance lui est consacré. Des noms spécifiques indiquent l'origine des alizaris et des garances. Ainsi l'on dit alizaris du *Levant*, d'*Avignon*, etc., comme aussi, garance d'*Avignon*, de *Hollande*, d'*Alsace*, de *Silésie*, etc. Indépendamment de ces qualifications, les garances en reçoivent encore d'autres qui font connaître la manière dont leur poudre a été préparée, la couleur et l'état de cette poudre, enfin le terrain où la garance a été cultivée. Pour mieux faire comprendre la valeur de ces termes spécifiques sur lesquels sont basés les prix des diverses garances, nous croyons devoir exposer avec quelques détails la préparation de ces poudres.

Après un séjour en terre de 18 mois, abstraction faite du

temps nécessaire au développement des semis ou des provins, car la reproduction de cette plante a lieu de ces deux manières, la garance est arrachée à la fin d'octobre ou dans le courant de novembre, pour être immédiatement desséchée. Dans le midi, cette dessiccation a lieu à l'air libre; mais en Alsace et en Hollande elle ne peut être faite qu'artificiellement dans des étuves appropriées, en raison de l'humidité du climat: aussi les racines desséchées renferment-elles terme moyen 10 p. 0/0 d'eau de moins que celles qui ont été simplement desséchées à l'air libre. On bat les racines desséchées avec le fléau tant pour en détacher le chevelu, une partie de l'épiderme et la terre qui peut y adhérer, que pour les réduire en fractions de 7 à 8 centimètres de longueur. On passe alors le tout à la *tarare*, pour séparer la terre et le billon léger (épiderme et chevelu) des racines. On tamise même et l'on vanne à la main les parties mélangées pour obtenir un triage parfait, et c'est dans cet état que les cultivateurs livrent aux fabricants de garance le produit de leur récolte; mais comme alors les racines ne sont pas également sèches, qu'elles ont attiré à elles l'humidité et qu'elles ne sont pas débarrassées de toute matière étrangère, on doit les introduire de nouveau dans l'étuve pour les dessécher complétement. On les place ensuite sur un grand tamis mécanique à divers compartiments, dont les mailles plus ou moins serrées servent, les plus étroites, à les purger de la poussière terreuse et du billon que n'en a point enlevés la première opération faite par le cultivateur, qui a intérêt à en laisser le plus possible, les plus larges; à séparer les racines faibles des plus fortes, qui sont les plus estimées. Cette opération, par laquelle les racines sont frottées et tamisées, s'appelle *robage*. Ces racines ainsi préparées sont triturées ou moulues à plusieurs reprises sous des meules verticales, puis tamisées, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'elles soient réduites en poudres fines; elles reçoivent alors les dénominations ci-après, savoir, pour la garance d'Alsace :

*a.* La garance SF ou *surfine*, qui provient des racines de choix dont on a enlevé les radicelles, qui ont moins de cœur ou de parties ligneuses jaunes.

*b.* La garance FF ou *fine*, qui, provenant de la mouture des racines en sortes robées, contient par conséquent toutes les racines tant fortes que faibles.

*c.* La garance MF ou mi-fine, qui provient des racines menues ou radicelles, que l'on a retirées des racines employées à la préparation de la garance SF.

*d.* La garance O ou *mulle*, qui provient de la mouture ou du billon du premier étuvage, ou des débris résultant du robage, ou enfin d'un mélange des deux.

*e.* Deux autres garances CF, CFO qui proviennent du mélange de MF avec O.

*f.* Sous le nom d'SSF, il se vend quelques barils de poudre de pur ligneux (cœur de la grosse racine). Cette qualité est employée pour quelques teintures fines en laine et en soie, et pour la préparation de la laque de garance.

La garance FF peut être considérée comme la poudre normale; c'est aussi celle dont on fait le plus grand débit; elle représente environ la 90e partie de la garance qui se fabrique en Alsace. Les grands établissements n'en consomment pas d'autre ; elle suffit à tous leurs besoins.

Les garances de Hollande reçoivent les dénominations suivantes :

La *garance robée fine*, qui, par sa préparation, correspond à la garance SF d'Alsace.

La *garance petite robée* ou *moins robée*, qui correspond à la garance FF d'Alsace.

La *garance non robée* ou *petite non robée*, qui correspond à la garance MF d'Alsace.

Quant à la garance d'Avignon, préparée d'après les procédés usités en Alsace, elle reçut d'abord les mêmes dénominations : on distinguait seulement la poudre jaune, qui se rapprochait le

plus de la garance d'Alsace, de la poudre rouge; puis on donna le nom de *garance épurée* à 3, 5, 10 et 15 p. 0/0, à un alizaris auquel, par l'opération du robage, on enlève une certaine quantité d'épiderme, de chevelu et de radicelles; et enfin, depuis un certain nombre d'années, on n'a pu ajouter assez de lettres à la suite les unes des autres pour rehausser la qualité des garances aux yeux du consommateur; en sorte que l'on vend aujourd'hui non seulement des garances SFFF surfitifines, mais encore des garances extra-surfififines EXSFFF, et l'on y ajoute un premier P pour rappeler le terrain de Paluds (1) où elles ont été cultivées, et un second pour attester qu'elles sont pur Paluds, ce qui n'empêche pas qu'une poudre ainsi pompeusement marquée ne soit parfois très médiocre et tellement mélangée de matières étrangères que, sur les prix courants de Rouen, les alizaris sont souvent cotés à un prix plus élevé que les poudres SFF, quoiqu'une poudre surfine ait dû subir une seconde dessiccation et un robage qui en enlève la terre et le billon, d'où résulte une perte qui ne peut être évaluée à moins de 20 p. 0/0, sans compter les frais de main-d'œuvre et d'emballage. Enfin, il résulte de documents dont l'authenticité nous est prouvée, qu'on expédie infiniment plus de garance dite Paluds qu'on n'en récolte dans le petit canton de ce nom. Empressons-nous d'ajouter que quelques fabricants de garance d'Avignon ont pris depuis peu le sage parti de ne plus mettre qu'une seule lettre pour désigner la qualité de leurs produits.

Certaines garances, telles que les garances d'Alsace et celles de Hollande surtout, conservées pendant un certain temps dans des tonneaux à l'air, attirent l'humidité, augmentent de poids et subissent une espèce de fermentation qui a pour effet d'agglomérer les parties pulvérulentes les unes aux autres, de manière qu'elles ne forment plus qu'une masse. On dit alors que la garance est *grappée*.

---

(1) On appelle garance paluds celle qui est cultivée dans les marais défrichés le long de la Sorgue.

Comme on attache une grande importance à la couleur des garances, il importe d'être fixé sur les causes qui peuvent influer sur leur coloration ; elles sont de plus d'une espèce. La couleur qu'affecte une poudre de garance peut tenir à la nature du sol où la garance a été récoltée, ou au mode de préparation qu'elle a subi. Les Alizaris Paluds fournissent tous des poudres d'un rouge sombre, attendu que, comme nous nous en sommes convaincus, M. H. Schlumberger et moi, ils contiennent naturellement et comme partie constituante une certaine quantité de carbonate calcique et de carbonate alcalin, qui font virer la nuance jaune qui leur est propre ou qui en favorisent l'oxidation et, partant, la coloration. La présence de ces carbonates n'a rien d'extraordinaire, puisque le terrain Paluds renferme 78 à 90 p. 0/0 de craie. Les garances d'Avignon récoltées dans la montagne, celles d'Alsace et de Hollande ne présentent pas ce caractère ; elles sont ou tout-à-fait jaunes ou d'un jaune légèrement rosé. On connaît deux moyens pour donner aux unes et aux autres cette couleur rouge qu'on leur demande : l'un a été pratiqué pour la première fois par M. F. Schweighaeuser ; il consiste à pousser moins loin qu'on ne le fait d'habitude la première dessiccation à laquelle on soumet les racines, puis à abandonner celles-ci à elles-mêmes pendant un certain temps, afin de leur faire subir une fermentation pour les chauffer ensuite à l'étuve et à une température plus élevée que celle à laquelle on les traite ordinairement. Cette manipulation, tout en colorant la poudre, la rend moins hygrométrique, moins sujette à se grapper, et la rapproche ainsi de la poudre Paluds, dont elle a le grain et l'aspect. L'autre moyen consiste à mélanger la poudre de garance avec 3 à 6 millièmes de chlorure ammonique en poudre, et à y ajouter une quantité équivalente d'oxide calcique que l'on hydrate avec toutes les précautions nécessaires pour l'amener à une poudre impalpable qui puisse se mélanger intimement avec celle de la garance.

Il est facile de distinguer ces garances l'une de l'autre ; la première et la dernière, employées à teindre des mordants d'alumine et de fer en présence de l'eau distillée, donnent naissance à des couleurs qui résistent à toutes les opérations de l'avivage ; la deuxième, dont la coloration est due au mode particulier de dessiccation, ne produit, dans les mêmes circonstances, que des couleurs qui disparaissent plus ou moins complétement à l'avivage. Quant aux caractères qui séparent la première de la dernière, la garance de Paluds fait effervescence avec les acides, en raison du carbonate calcique qu'elle contient, et ne donne point lieu, comme celle qui a été colorée par le chlorure ammonique et par la chaux, à un dégagement de gaz ammoniac quand on la traite par un alcali.

En comparant entre elles les garances de Hollande, d'Alsace et d'Avignon, qui toutes sont douées d'une odeur prononcée et d'une saveur sucrée avec arrière-goût amer, nous trouvons que les premières ont une couleur qui varie du jaune brillant à l'orangé et au rouge, et que leur poudre est ordinairement plus grossière et plus inégale que celle des autres, ce qui tient à ce qu'en Hollande chaque cultivateur non seulement les dessèche, mais encore les pulvérise à sa guise.

Les garances d'Alsace sont ordinairement en poudre fine, très homogène ; leur couleur, à moins qu'elle n'ait été développée artificiellement, est d'un jaune vif qui passe quelquefois au brun avec l'âge. Délayée dans quatre fois son poids d'eau, une telle garance donne à ce véhicule l'aspect d'une gelée qui se coagule au bout de quelques heures.

Les garances d'Avignon, toujours en poudre très fine, sont d'un rouge pâle ou brun ; moins hygrométriques que les deux premières, elles conservent plus longtemps leur état pulvérulent, et par suite ont moins de tendance à se grapper.

La garance d'Avignon ne jouit pas, comme la garance d'Alsace, de la faculté de produire une gelée avec l'eau ; mais, renfermée dans des vases hermétiquement bouchés et à l'abri de

l'air, l'une et l'autre peuvent se conserver pendant plusieurs années, et, loin de se détériorer, acquièrent de nouvelles qualités. Si cependant, au bout de la troisième année, elles se trouvaient au contact de l'air, elles s'altéreraient plus ou moins en passant au brun, et ne donneraient plus que de mauvais résultats en teinture.

§ 393. *Essais de garance.* Il y a à peine quelques années que, pour estimer la valeur et la richesse d'une garance, on se contentait de mettre une petite portion de cette poudre sur une ardoise, de l'y aplatir avec un plioir de bureau et de la descendre à la cave ou dans tout autre lieu frais et humide. Dix à douze heures après, on examinait comment la poudre s'était comportée ; elle était réputée d'autant meilleure qu'elle s'était plus colorée et qu'elle avait plus *travaillé*, c'est-à-dire qu'elle avait enlevé plus d'humidité à l'air, et par conséquent plus augmenté de volume. Ce moyen, le seul dont le fabricant se servît, ne pouvait que faciliter et encourager la fraude, qui fut en effet poussée à un tel point que le consommateur se vit obligé de ne plus payer aucune garance du Midi avant de l'avoir essayée en teinture, se réservant de pouvoir rendre la marchandise entamée si elle ne lui convenait pas. Toutefois nous devons à la vérité d'ajouter que, faute de connaître comme aujourd'hui les moyens de bien employer la garance, quelques fabricants d'indienne favorisèrent longtemps, et sans s'en douter, ces fraudes. Ignorant, en effet, les fâcheuses conséquences qui peuvent résulter, dans le garançage, de l'emploi d'une trop grande quantité de garance, ils repoussèrent souvent comme mauvaises et fraudées des garances d'une pureté absolue, et remercièrent au contraire le même marchand, des garances réellement falsifiées qu'il leur avait envoyées en échange. On conçoit qu'il était assez difficile qu'un fabricant de garance résistât à la tentation de satisfaire ses pratiques tout en augmentant ses bénéfices.

Les substances employées à frauder les garances sont :

parmi les substances minérales, les sables et argiles qui ont la même couleur, la brique pilée et les ocres rouges et jaunes.

Parmi les substances organiques, la poudre de certains bois, tels que le campêche, le sappan, le santal, l'acajou, celle de la sciure de bois, des coques d'amandes, enfin le son des farines, les écorces de pin et de chêne, le sumac et le quercitron, avec cette différence que les cinq dernières substances ont sur toutes les autres l'avantage de rendre la garance moins désavantageuse en teinture.

La présence des substances inorganiques dans une garance est toujours facile à reconnaître ; il suffit de brûler la poudre, d'incinérer le produit de la combustion, et de peser le résidu pour le comparer, sous le double rapport de la quantité et de la qualité, avec celui qu'on retire des cendres que fournissent les garances pures.

M. Chevreul a trouvé que

100 parties d'alizaris du Levant, desséchées à 100°, ont laissé 9,8 de cendres mi-fondues ;

100 parties garance d'Alsace, desséchées à 100°, 9,5 de cendres pulvérulentes ;

100 parties d'une autre garance d'Alsace, desséchées à 100°, 12 de cendres pulvérulentes ;

100 parties d'une troisième garance d'Alsace, desséchées à 100°, 13 de cendres pulvérulentes ;

De notre côté, nous avons déterminé la quantité de cendres de plusieurs garances; mais, en vue de rendre l'incinération plus parfaite, nous avons toujours ajouté au résidu de chaque combustion une certaine quantité de nitrate ammonique, pour brûler les parties charbonneuses enveloppées dans les matières salines, et

100 parties d'alizaris d'Avignon, desséchées à 100° et débarrassées de toute substance étrangère, nous ont

| | |
|---|---|
| donné . . . . . . . . . . . . . . | 8,1 à 8,3 p. 100 |
| 100 part d'alizaris d'Alsace, desséchées à 100° . . . . . . . . . . . . | 6,3 à 6,5 |
| 100 parties de garance d'Avignon pure Paluds (maison Picard). . . . . . | 9,6 à 10,72 |
| 100 parties de garance d'Avignon rosée. | 8,4 à 8,85 |
| 100 parties de garance d'Alsace (maison Schweighaeuser). . . . . . . . . | 7,9 à 7,2 |

Si ces résultats offrent quelque différence avec ceux que nous avons obtenus M. H. Schlumberger et moi, lorsque pour la première fois nous avons établi au moyen de l'incinération le caractère chimique qui distingue essentiellement les garances d'Alsace de celles d'Avignon (Voy. *Bulletin de la société Industrielle* de Mulhouse, t. VII, p. 100 à 117), c'est à la qualité différente des garances qu'on doit sans doute l'attribuer, et surtout à ce que, dans ce dernier cas, nous n'avons opéré que sur 10 gr. de poudre.

Quand les garances renferment des matières terreuses, les cendres qu'elles fournissent s'élèvent quelquefois jusqu'à 20 et même 25 p. 0/0, et en les soumettant à l'analyse on connaît la substance minérale qui a servi à l'adultération (1).

Lorsque les poudres de garance ont été mélangées de pou-

(1) M. Kuhlmann, qui a fait l'analyse des cendres de garance, trouve qu'elles contiennent :

| | |
|---|---|
| Carbonate potassique . . . . . . . . . . . . . | 0,118 |
| Sulfate potassique . . . . . . . . . . . . . . | 0,032 |
| Phosphate potassique. . . . . . . . . . . . . | 0,037 |
| Chlorure potassique . . . . . . . . . . . . . | 0,703 |
| Carbonate calcique . . . . . . . . . . . . . . | 0,467 |
| Phosphate calcique. . . . . . . . . . . . . . | 0,082 |
| Acide silicique. . . . . . . . . . . . . . . . | 0,020 |
| Perte. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,031 |
| | 1,490 |

dres organiques, le problème est beaucoup plus difficile à résoudre, attendu que la quantité du ligneux d'une garance varie avec la proportion du ligneux ou cœur de la racine qui est entré dans la préparation de la poudre, à moins qu'on n'expérimente sur des poudres FF.

D'après M. Daniel Koechlin, 100 parties de garance d'Alsace renfermeraient. . . . . . . . . . . 38 p. 100 de ligneux
D'après M. Dandrillon, 100 parties de garance d'Avignon renfermeraient. 40 p. 100
D'après M. Schlumberger, 100 part. id. 35 p. 100
D'après M. Bucholz, 100 part. id. . . 22 p. 100
D'après M. John, 100 part. id. . . . 43 p. 100

Dans chacun des essais que nous avons faits sur les bonnes qualités de garance FF bien desséchée, nous avons toujours trouvé un résidu ligneux de 32 à 35 p. 0/0, et une quantité de résidu souvent plus considérable en opérant sur d'autres qualités.

Quoique ce moyen d'essai ne fournisse que des indications d'une faible valeur, il est bon néanmoins d'y avoir recours; mais on ne peut réellement être fixé sur la qualité d'une garance qu'en déterminant la quantité de principe colorant qu'elle renferme; et ce qu'il importe surtout au fabricant de connaître, c'est la proportion de ce principe qu'il peut utiliser dans les procédés de teinture, bien plus que la quantité absolue de la matière colorante.

Comme il serait trop long et d'ailleurs inutile d'examiner ici en détail tous les procédés qui ont été proposés pour doser la quantité de matière colorante que renferme une garance (1), nous nous contenterons d'énumérer les principaux, pour ne nous arrêter qu'à celui qui est généralement employé dans les fa-

---

(1) Voyez en particulier *Bulletin de la société Industrielle* de Mulhouse, t. I, p. 129 à 144, t. IV, p. 125-144, t. V, p. 145.

briques d'indienne, et qui détermine la valeur de cette poudre par l'effet qu'elle produit en teinture.

M. Houtou-Labillardière a proposé un procédé qui consiste à épuiser, par des macérations à l'eau froide, 25 grammes de garance à essayer, comparativement avec 25 grammes d'une garance normale. Les résidus desséchés et pesés font connaître le poids du ligneux qu'elles renferment; 5 grammes de chacun de ces résidus sont alors traités par des volumes égaux d'une solution d'alun formée de 40 parties d'eau et de 6 parties d'alun. Les liqueurs colorées qu'on obtient sont placées dans le colorimètre, p. 414, et l'on détermine leur intensité respective.

Par ce procédé on découvre de suite si des substances organiques ou inorganiques, solubles ou insolubles, accompagnent la garance. Dans le premier cas, le résidu est moins considérable que celui que fournit la garance normale, et dans le second, au contraire, il l'est beaucoup plus. Enfin, si la garance renferme du bois de teinture, la nuance de l'infusion est altérée. Mais quant à l'évaluation de la matière colorante tenue en dissolution à la faveur de l'alun, elle ne peut inspirer aucune confiance, vu que, d'une part, le ton de la nuance peut être rehaussé par des couleurs étrangères, et que, d'une autre, il est impossible d'enlever par l'alun la totalité du principe colorant de la garance, quelle que soit d'ailleurs la quantité d'eau d'alun employée.

M. Kuhlmann a publié un autre procédé d'après lequel il épuise à chaud et comparativement 1 gramme de garance normale et 1 gramme de garance à essayer, par 30 ou 40 gr. d'eau. Les deux liqueurs provenant de ces décoctions sont étendues d'eau de manière à former chacune 100$^{cc}$ de liquide, qu'on introduit dans des tubes gradués de cette capacité; puis on y ajoute assez d'ammoniaque pour faire virer la teinte au violet, et c'est l'intensité de la couleur primitive de la dissolution et de la nuance bleue ou violette qu'elle contracte par l'addition de l'ammoniaque qui doit faire juger de la qualité de la

garance qu'on essaie. Mais on comprend tout d'abord à quelles erreurs ce procédé peut induire, quand on sait qu'une garance qui a reçu l'action d'un acide vire plus tôt au violet que celle n'a pas subi la même influence.

De tous les procédés imaginés pour évaluer directement la matière colorante de la garance, il en est deux, dus, l'un à M. Dandrillon (voyez t. IV du *Bulletin de la société industrielle* de Mulhouse), l'autre à un anonyme, qui, sans être parfaits, méritent d'être cités. Dans le premier on épuise la garance par des traitements réitérés à chaud au moyen de l'alcool 3/6, contenant 12 gr. par litre de chloride hydrique concentré S. Les liqueurs provenant de ces divers traitements sont réunies, puis distillées au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu, après avoir été délayé dans l'eau chaude, est abandonné au refroidissement, et il se forme un dépôt qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau distillée jusqu'à ce que celle-ci commence à se colorer en rose. Le nouveau résidu de ces lavages à l'eau est traité à plusieurs reprises par l'alcool bouillant jusqu'à ce que ce véhicule cesse de se colorer; on distille au bain-marie la solution alcoolique obtenue ainsi, pour en retirer l'alcool, et l'extrait qui reste dans la cornue est considéré comme de la matière colorante pure. En opérant de la sorte sur 100 parties de garance, M. Dandrillon en a retiré 12 parties de matière colorante, tandis que M. H. Schlumberger, en répétant l'expérience sur la même quantité, n'en a obtenu que 6,80.

Dans le deuxième procédé, beaucoup plus simple et plus avantageux, on fait bouillir du vinaigre distillé sur une certaine quantité de poudre de garance. La matière colorante se dissout à chaud dans cet acide, mais, s'en sépare par le refroidissement, sous forme de flocons légèrement orangés, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave. M. H. Schlumberger, ayant remarqué que l'emploi de ce dissolvant entraîne toujours la perte d'une certaine quantité de matière colorante maintenue en dissolution par les substances gommeuses et sucrées que contient

la garance a fait subir à ce procédé la modification suivante : il enlève à la garance, sans dissoudre son principe colorant, les substances extractives solubles qu'elle renferme, et pour atteindre ce but il propose plusieurs moyens de purification qui sont : 1° de faire infuser à froid, pendant 12 heures, 10 gr. de garance dans une eau aiguisée d'acide acétique, qui en enlève les parties mucilagineuses et sucrées sans attaquer la matière colorante; 2° de faire infuser de même 10 grammes de garance dans une dissolution saturée de chlorure sodique ou de sulfate de la même base, ou même de ces deux sels, qui jouissent l'un et l'autre de la propriété de dissoudre les parties extractives solubles de la garance sans attaquer la matière colorante; 3° de faire subir à la garance la fermentation alcoolique, durant laquelle M. Kurrer et M. Daniel Kœchlin ont prouvé que la matière colorante n'éprouve aucune altération. A cet effet, on introduit dans un flacon, avec 10 gr. de la garance à essayer, une petite quantité de levûre de bière et 500 grammes d'eau chauffée à 25 ou 30°, et après avoir agité le flacon, on l'expose pendant 24 heures à une température de 20 à 25°. Quand la fermentation, qui ne tarde pas à s'établir, est achevée, on jette le tout sur une toile, ainsi qu'on doit le faire aussi dans les deux autres procédés d'épuration, afin de séparer par la filtration les parties solubles de celles qui ne le sont pas. On lave ces dernières à une eau aiguisée de 2 p. 0/0 d'acide acétique, et l'on introduit le résidu de ce lavage dans un ballon, où il est traité par $0^{lit.},5$ d'acide acétique à 1°,5 *AB*. Après 50 minutes d'ébullition, on décante, à cette température la partie claire sur un filtre, et l'on ajoute au dépôt une nouvelle quantité d'acide acétique qu'on chauffe et qu'on décante comme précédemment sur le même filtre. Ces deux liqueurs réunies dans le même bocal se troublent par le refroidissement, en abandonnant des flocons orangés de matière colorante sensiblement pure. Mais pour empêcher qu'une potion de la substance ne reste en dissolution à la faveur de l'acide acé-

tique, on ajoute à la liqueur alcoolique la quantité de chlorure sodique nécessaire pour la saturer. Au bout de 8 à 10 heures tout est précipité. Alors on jette le tout sur un filtre préalablement lavé et pesé, et le résidu est lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que la liqueur cesse d'être acide. Arrivé à ce point, on dessèche et on pèse le filtre avec la matière colorante, et son poids, comparé à celui qu'il avait primitivement, donne pour différence celui de la matière colorante.

100 parties de garance d'Avignon, autant de garance d'Alsace, de Hollande et de Belgique, de qualités supérieures, ont fourni à M. Schlumberger un poids de matière colorante = à. 4gr,1 à 4gr,2

100 parties des mêmes garances, mais de qualités inférieures, ne lui en ont fourni que . . . . . . . . . 1gr,9 à 2gr,7

et de 100 parties des mêmes garances, mais fraîches, il a retiré . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 3gr,7 à 4gr,2

Il nous paraît inutile de faire ressortir l'impossibilité d'arriver par ce procédé, dont l'application présente tant de chances d'erreurs, à une précision, je ne dirai pas absolue, mais qui se rapproche de la vérité. D'après les expériences que nous avons faites sur cette matière, nous croyons pouvoir assurer qu'il n'est encore aucun procédé de dosage de la matière colorante de la garance qui puisse se comparer, pour la précision, aux méthodes d'analyses inorganiques les plus imparfaites : aussi ne craignons-nous pas d'avancer que l'on ne connaît qu'approximativement les quantités de matières colorantes que renferme cette substance tinctoriale.

Nous avons à parler maintenant du procédé qui est généralement appliqué à l'évaluation de la matière colorante de cette substance, et que nous devons à M. Schlumberger. Il consiste à teindre au moyen d'un poids constant de garance une quantité donnée de toile mordancée, et à comparer cette toile teinte, puis avivée, à une gamme de teinture dont la gradation des teintes correspond à des doses connues de garance. Dans ce but, on prépare d'avance une certaine quantité de toile mor-

dancée, en ayant soin, lorsqu'elle est épuisée et qu'on doit la remplacer, d'employer les mêmes mordants et d'opérer dans les mêmes conditions. Le dessin adopté par M. Schlumberger est ordinairement un fond à double rouge. Ce fond doit être en outre à double violet, avec noir et blanc, quand on veut juger de toutes les teintes que fournit une garance. On se procure ensuite une petite chaudière de 2 décimètres de haut sur 3 à 5 décimètres de diamètre, selon le nombre d'essais que l'on se propose de faire. A 3 ou 4 centimètres du fond de cette chaudière on place une grille sur laquelle on pose des flacons de verre à cols larges, de plus d'un litre de capacité chacun. La chaudière doit être munie d'un couvercle percé de trous par lesquels sortent les orifices des flacons, qui se trouvent ainsi maintenus dans une position fixe.

Pour former la gamme qui doit servir plus tard à estimer par comparaison la valeur relative des garances, on coupe des morceaux égaux de toile mordancée de 0$^{m}$,327 carrés, par exemple, puis, choisissant une garance de la pureté de laquelle on est sûr, et qui donne en teinture de bons résultats, on en fait des pesées exactes de 1, 2, 3 à 15 gr., quantité insuffisante pour saturer les mordants. Ces divers poids sont mis chacun avec un échantillon dans les flacons placés dans la chaudière, et qui renferment 0$^{l}$,75 d'eau distillée, préalablement chauffée à 40° au bain-marie. La chaudière faisant fonction de bain-marie est placée sur un réchaud de charbon allumé, recouvert d'une plaque de fer, dont on ferme le cendrier afin d'obtenir une combustion lente et réglée de telle manière que la température des bains de teinture monte chaque quart d'heure de 5° centigrades, et qu'après une heure et demie elle soit arrivée à 70°. On pousse alors le bain-marie à l'ébullition, et on l'y maintient à ce degré de chaleur pendant une demi-heure. Il n'est pas inutile de dire que, durant cette opération, on doit changer de temps en temps la position de la chaudière, pour que les vases qu'elle contient soient également chauffés, et qu'il est indispensable de remuer

fréquemment les échantillons avec des baguettes de verre, pour multiplier les points de contact.

Cette première teinture achevée, les échantillons correspondants au nombre de grammes de garance employée pour les teindre sont retirés des flacons, pour être dégorgés, bien lavés et séchés ; chacun d'eux est alors partagé en deux parties égales, A B, A′ B′, A″, B″, etc.; les parties A, A′, A″ etc., doivent être conservées telles quelles, et les parties B, B′, B″ etc., subir une nouvelle teinture semblable à la précédente, mais dans un bain qui ne contiendra plus que la moitié de la quantité de garance primitivement employée. Après cette deuxième et dernière teinture, on dégorge, on lave et on dessèche de nouveau les échantillons, et on les divise encore en deux portions C D, C′ D′, C″, D″, etc., les parties C, C′ C″, etc., sont encore conservées, et les autres D, D′, D″, etc., destinées à subir les opérations de l'avivage approprié aux mordants, qui ont pour but de fixer le fabricant sur la solidité et la vivacité de la nuance fournie par la garance. S'il s'agit d'un dessin à fond double rouge, l'avivage se fait dans une petite chaudière de cuivre bien étamée, où l'on introduit, avec 4 litres d'eau à 60°, 10 grammes de savon et les échantillons D, D′, D″, etc. On maintient le tout à cette température pendant une demi-heure, puis on remplace le bain de savon par un autre bain chauffé pendant le même temps à la même température que le précédent, et composé de 4 kil. d'eau et 5 gr. d'acide nitrique d'une densité de 1,327, § 66. Ce second bain est remplacé à son tour par un bain de savon semblable au premier, mais qui, cette fois, est porté à l'ébullition. Ajoutons qu'après chaque passage les échantillons doivent être dégorgés et rincés avec soin.

Ces opérations terminées : on a, 1° les échantillons A, A′, A″, etc., qui ont reçu une première teinture, et dont l'intensité de la nuance est proportionnelle à la quantité de garance employée, quantité insuffisante pour saturer les mordants ; 2° les échantillons C, C′, C″, etc., qui ont reçu une deuxième teinture.

dont par conséquent le ton de la nuance doit être double de celui des échantillons correspondants A, A′, A″, etc., et au nombre desquels s'en trouvent dont les mordants sont saturés de matière colorante; 3° enfin, des échantillons D, D′, D″, etc., qui ont subi l'avivage, et d'après lesquels on peut juger de la vivacité et du degré de stabilité de la matière colorante proportionnellement à la quantité de garance employée.

S'agit-il maintenant d'évaluer la richesse d'une garance, on en prend 10 grammes avec lesquels on teint 0$^{m}$,327 millimètres carrés (1 pied carré) de toile mordancée. La première teinture achevée, on retire l'échantillon, qu'on dégorge, qu'on rince et qu'on sèche, pour le comparer aux échantillons A, A′, A″, etc., obtenus avec des poids déterminés de garance normale. L'intensité de sa nuance correspond-elle à celle d'A$^{\text{VIII}}$, par exemple, obtenue avec 8 grammes de garance normale, on a la preuve que la garance qu'on essaie est à la garance normale comme 8 : 10. Si donc on représentait par 100 la valeur de la garance normale, celle de la garance essayée ne serait que de 80. La teinte obtenue par cette garance correspond-elle à celle de l'échantillon A$^{\text{XII}}$, teint avec 12 grammes de garance normale, on a la preuve qu'elle a une valeur en plus de 20 p. 0/0.

Ce genre d'essais se borne toujours là lorsqu'il s'agit seulement d'apprécier le pouvoir tinctorial d'une garance supposée pure; mais comme ce pouvoir peut être augmenté par des couleurs étrangères, ou même par des corps qui contribuent au développement de la matière colorante de la garance (voyez à ce sujet l'acticle *Garançage*), il convient d'avoir recours aux avivages, et d'utiliser la propriété dont jouit la matière colorante de la garance de résister, en acquérant de la vivacité, à l'action d'agents qui, dans les mêmes circonstances, détruisent les autres matières colorantes. On fait donc subir une seconde teinture, mais avec 5 grammes de garance seulement, à la moitié de l'échantillon, et l'on répète toutes les opérations ci-dessus dé-

crites. Les échantillons qu'on retire de la deuxième teinture et des avivages sont alors comparés aux échantillons C, C', C'', etc., et D, D', D'', etc., obtenus avec la garance normale, et l'on a tous les éléments nécessaires pour être fixé, tant sur la véritable valeur tinctoriale de la garance essayée que sur la solidité et la vivacité des couleurs qu'elle peut produire.

Après avoir donné la description du procédé et exposé le principe sur lequel il repose, nous ajouterons quelques observations qui doivent assurer le succès de ce genre d'épreuve. Les échantillons de garance que l'on extrait des barriques pour les soumettre à l'essai doivent être immédiatement introduits dans de petits flacons bien bouchés, et que l'on remplit complétement de cette poudre, pour que l'humidité de l'air n'en altère pas la valeur tinctoriale. Il faut aussi avoir égard à la nature de la garance qu'on essaie ; si elle contient une certaine quantité de carbonate calcique, comme celle de Paluds, elle peut être traitée directement par l'eau distillée ; mais si elle n'en renferme qu'une petite quantité, comme les garances rosées d'Avignon, ou une quantité presque nulle, comme celles d'Alsace, de Hollande et de Belgique, il convient d'y ajouter, dans le premier cas, 2 p. 0/0, et dans le deuxième, 10 p. 0/0 de craie, avant de procéder à la teinture en employant de l'eau distillée.

Quand on n'est pas bien fixé sur l'origine d'une garance, on doit toujours en faire immédiatement l'essai, 1° avec l'eau distillée ; 2° avec addition du maximum de craie que l'on peut ajouter à une garance ; 3° enfin, avec une quantité moyenne de ce même corps. Alors il pourra se faire, ou qu'elle ne contienne pas de craie, et dans ce cas l'essai de teinture à l'eau distillée sera infiniment moins favorable que l'essai fait avec addition de craie ; ou qu'elle en renferme une quantité suffisante, et alors les nuances de l'échantillon teint sous l'influence de la craie seront moins nourries, attendu que ce composé basique absorbera une partie du principe colorant ; ou bien enfin qu'elle en

contienne une quantité insuffisante, et dans cette circonstance l'échantillon qui présentera les teintes les plus nourries et les plus riches sera précisément celui qui aura été teint avec l'addition d'une quantité moyenne de ce corps. On ne peut donner trop d'attention à la proportion de la craie, attendu qu'elle exerce la plus grande influence sur le résultat d'une teinture : aussi le fabricant qui comprend bien ses intérêts ne se prononcera jamais sur la valeur d'une garance sans l'avoir préalablement essayée, en employant, non pas seulement l'eau distillée, mais encore et comparativement celle dont il se sert pour ses teintures en grand. S'il néglige cette précaution, il s'expose à essuyer de grands mécomptes.

On doit toujours avoir à sa disposition une petite provision de garance normale, et la conserver dans des flacons bien bouchés, afin de pouvoir faire des essais comparatifs toutes les fois qu'on veut opérer sur des toiles nouvellement mordancées. Il est même prudent de répéter de temps en temps ces essais sur des toiles anciennes, attendu que l'expérience nous a appris qu'avec le temps les mordants bousés perdent la propriété de se teindre, ce qui doit engager les fabricants à ne pas préparer à l'avance une trop grande quantité de toile mordancée, ainsi qu'ils pourraient être tentés de le faire dans l'intention d'obtenir des résultats aussi identiques que possible.

Pour abréger les opérations, on fait souvent la teinture des essais en une seule fois, en prenant, au lieu de 10 grammes de garance, la quantité de cette poudre nécessaire pour saturer $0^m,327$ de toile mordancée, c'est-à-dire 20 grammes ; mais alors on ne doit point se dispenser de faire simultanément un autre essai avec une quantité de garance inférieure à celle qui est indispensable pour saturer les mordants déposés sur la toile : autrement, si la garance essayée avait un pouvoir colorant plus grand que celui de la garance normale, on ne le découvrirait pas. Ainsi, en admettant qu'on eût procédé à l'essai d'une garance de cette nature en faisant usage de 20 gr. de garance

pour l'un des essais, et de 15 gr. pour l'autre, l'échantillon teint avec 20 gr. serait saturé de la garance essayée comme celui qu'on aurait teint avec 20 gr. de garance normale, et, au contraire, l'échantillon teint avec 15 grammes seulement de la garance essayée aurait nécessairement une nuance plus élevée que l'échantillon correspondant obtenu avec la garance normale. Supposons que cette nuance correspondît à celle de l'échantillon teint avec 19 grammes de garance normale, cette différence établirait entre les deux garances une valeur relative de 15 à 19, ou de 100 à 126,5. Pour ne pas commettre d'erreur, il suffit de contrôler ce dernier résultat par un troisième essai, qui consiste à prendre de la garance essayée la quantité strictement nécessaire pour saturer l'échantillon. Cette quantité étant en raison inverse du pouvoir colorant de la garance normale, il n'y aura pour la retrouver qu'à établir la proportion 19 : 15 : : 20 : x, d'où $\frac{15 \times 20}{19} = 15{,}75$.

Enfin, pour dernière remarque, nous devons faire observer que les causes qui peuvent influer sur les résultats de la teinture en général exerçant leur influence sur les essais de garance, il est de la plus grande importance de bien se pénétrer de ce qui sera dit à ce sujet à l'article *Garançage*.

Si nous sommes entré dans d'aussi longs détails sur ce procédé, c'est qu'il offre le plus de garanties et qu'en outre il est applicable à la plupart des substances colorantes qui se fixent sur les tissus par le concours d'un mordant. On fait même application du principe sur lequel il repose, à l'essai des matières tinctoriales qui ne s'emploient que comme couleurs d'application. Beaucoup de ces matières, en effet, ne sont plus achetées qu'après avoir été déposées et fixées à la vapeur sur des étoffes de coton, de laine et de mi-laine ; en sorte que le fabricant peut toujours, avant d'en faire l'acquisition, se former une idée juste et précise du parti qu'il en peut tirer sous le rapport de la richesse, de la vivacité et de la solidité de la

nuance, puisque rien ne lui est plus facile que d'avoir pour chacune de ces substances une gamme normale à laquelle il compare les résultats de ses essais.

§ 394. *Étude chimique de la garance.* Nous abordons maintenant un des sujets les plus difficiles que nous ayons eus à traiter jusqu'ici, attendu que, malgré toutes les recherches dont il a été l'objet, il est encore entouré d'une grande obscurité, et qu'il est presque impossible de coordonner la multitude de résultats souvent opposés qu'on a obtenus dans l'étude de la garance; nous croyons donc ne pouvoir mieux faire que de suivre l'ordre chronologique des travaux qui ont été publiés sur cette matière. Les premiers émanent des ateliers de teinture; les observations qu'ils renferment portent pour la plupart sur la garance en elle-même, et ont pour objet de faire connaître les moyens de mieux l'utiliser et d'en obtenir des couleurs solides. Les seconds sont sortis des laboratoires, et renferment les recherches auxquelles les chimistes se sont livrés à partir de 1823, d'une part, pour extraire la matière colorante de cette substance tinctoriale; d'une autre, pour en découvrir les propriétés, afin d'en rendre l'application plus facile et plus rationnelle.

Parmi les premiers, il en est un qui se distingue de tous les autres par son importance dans l'application; il est dû à J.-M. Haussmann. Par une lettre adressée à M. Berthollet (1) en 1791, il nous apprend qu'à la porte de Rouen il avait déjà, en 1774, imprimé des indiennes d'après les recettes de Scheule, et obtenu des couleurs comparables, pour la vivacité, à celles que ce dernier fabricant, un des plus renommés de l'époque, produisait de son côté à Augsbourg; qu'il attribua d'abord ce succès à la pureté et à la proportion des mordants qu'il employait, mais qu'en arrivant au Logelbach, près Colmar, n'ayant rien pu produire *de beau* avec les mêmes mordants,

(1) *Annales de chimie*, t. X, p. 326.

il eut recours à l'analyse, et que des observations rigoureuses sur le rôle que joue chacun des ingrédients qui constituent un bain de teinture en garance lui firent découvrir que l'addition d'une certaine quantité de craie à l'*eau pure* du Logelbach était indispensable pour arriver à de bons résultats. « Les nuances » que l'on obtient par ce moyen, dit-il, sont non seulement » plus foncées avec le même mordant, mais elles résistent » beaucoup mieux à l'action de l'eau de son, à celle du pré, » à l'acide muriatique oxigéné (chlore) mêlé avec la potasse, » aux lessives alcalines et au savon. Ce que je viens de dire, » c'est un fait incontestable dont je me suis convaincu par des » expériences très variées pendant 15 ans. J'ose même affirmer » que l'on ne pourra fabriquer des indiennes fines, et teindre » le fil en véritable rouge d'Andrinople, nulle part avec l'eau » qui ne contiendra pas du carbonate calcaire, à moins qu'on » n'en ajoute au bain de garance. »

Dès que M. Haussmann eut publié le résultat de ses recherches, plusieurs fabricants s'empressèrent de le mettre à profit. Nous devons à l'obligeance de M. Daniel Kœchlin une note sur la fabrication de l'indienne, qui date de 1804. D'après cette note, la garance a besoin d'un adjoint (carbonate potassique, sodique ou calcique) pour être fixée solidement sur la toile. Si, en effet, déchirant un échantillon imprimé de mordant rouge en deux parties, on teint l'une de ces parties avec la garance et l'eau pure, et l'autre avec ces deux substances, plus une certaine quantité de craie, la nuance du dernier échantillon est vive, résiste à l'air, à la lumière, aux acides et au chlore, tandis que dans les mêmes circonstances la nuance du premier disparaît complétement ou est fortement altérée. Dans chaque teinture rouge on emploie ordinairement

Sur 15 kil. de garance 1 kil, de craie,
ou bien $0^k,100$ de chaux caustique,
ou enfin $0^k,64$ de carbonate potassique ou sodique.

Cette expérience de Haussmann, vérifiée par tous les fabricants, explique comment Volker (1) a pu avancer que le savon affaiblit et détruit la couleur de la garance.

M. D. Kœchlin partage l'opinion émise par Haussmann sur le rôle de la craie, et pense qu'elle sature un acide libre qui se trouve dans la garance; mais ce n'est pas le moment de discuter cette question, que nous aurons à examiner plus tard.

Beckmann et Dambournay, ce dernier surtout, ont fait des essais qui les ont amenés à soutenir que la racine de garance fraîche offre plus d'avantage en teinture qu'une garance desséchée; car, selon eux, la première donnerait des résultats plus favorables qu'un poids de garance desséchée égal à celui de la matière sèche contenue dans la garance fraîche. Ces résultats, combattus directement par une note de M. Edouard Kœchlin (2), étaient déjà indirectement infirmés par des observations très nombreuses et très anciennes. Aujourd'hui, les fabricants s'accordent à reconnaître qu'une garance, en avançant en âge, gagne pendant un certain temps sous le double rapport de sa valeur tinctoriale et de la vivacité des nuances qu'elle engendre. Selon M. D. Kœchlin (Notes inédites de 1804), dans tous les genres de fabrication, dans ceux surtout où il y a trois rouges, la garance d'Alsace ne doit être employée que la deuxième ou même la troisième année après sa fabrication, pour donner des rouges qui résistent à l'action du soleil et des passages au savon et au son. Quand elle a plus de trois ans, elle perd de ses parties colorantes. Il en est de même de la garance d'Avignon; quant à la garance de Hollande, on peut s'en servir depuis la deuxième jusqu'à la cinquième année.

Il va sans dire que ces observations ne portent que sur la garance en tonneau, exposée à recevoir en même temps l'action

(1) *Annales de chimie*, t. IV, p. 104.

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. II, p. 232

de l'humidité et de l'oxigène de l'air. Renfermée dans des flacons bien bouchés, cette poudre, ainsi que nous l'avons dit précédemment, se conserve au contraire très longtemps. En preuve des modifications que l'âge amène dans les garances conservées à l'abri du contact de l'air, à mesure qu'elles avancent en âge, nous citerons le fait suivant : M. Schweighaeuser, qui a été parmi les fabricants de garance un des premiers à reconnaître la nécessité de les conserver dans des vases hermétiquement fermés, nous remit, il y a trois ans, un flacon plein de garance pure d'Alsace qui datait de 1829, et nos fûmes très surpris de voir qu'à la teinture elle se comportait absolument comme la garance Paluds, c'est-à-dire que, comme cette dernière, elle nous donnait des couleurs solides sans le concours de la craie. Sans doute, ce résultat était dû à la double décomposition qui s'était opérée à la longue entre les sels renfermés dans la garance d'Alsace.

Le célèbre Watt (1) a fait aussi sur la garance de Zélande des expériences qui établissent, 1° que le principe colorant qu'elle contient se dissout difficilement dans l'eau, mais que l'eau froide peut, comme l'eau chaude, également en enlever une certaine quantité, avec cette différence que la couleur extraite à froid a plus d'éclat que la couleur à chaud, et qui est plus brune ; 2° que, lorsqu'une infusion de garance est lentement évaporée dans un vase ouvert au contact de l'air libre, il se forme à sa surface une pellicule qui tombe peu à peu au fond du vase à mesure qu'il s'en forme une autre, et ainsi de suite jusqu'à dessiccation complète, et que l'extrait ainsi formé ne se dissout plus qu'en partie dans l'eau. Il ajoute que le même effet se produit encore lorsqu'au lieu d'évaporer la liqueur, on se contente de l'abandonner à elle-même dans un vase ouvert. Berthollet fait remarquer à cette occasion que, d'après les expériences de M. Th. de Saussure concernant l'in-

(1) *Annales de chimie*, t. IV, p. 104.

fluence qu'exerce l'oxigène sur les sucs végétaux, il y aurait dans ce cas fixation d'oxigène. Deux autres expériences de Watt constatent que le contact prolongé de la garance avec les acides la fait passer au vert.

Viennent ensuite les premières expériences de M. Kuhlmann (1), qui, après s'être livré à l'analyse des principes constitutifs de la garance, annonça en 1823 être parvenu à extraire de cette racine :

1° Une matière colorante fauve obtenue par l'eau froide,
2° Une matière colorante rouge obtenue par l'eau chaude;
3° Du ligneux;
4° Un acide végétal;
5° Une matière mucilagineuse;
6° Une matière végéto-animale;
7° De la gomme;
8° Du sucre;
9° Une matière amere;
10° Une résine odorante;
11° Les matières salines des cendres dont nous avons donné la composition plus haut.

Bucholz trouvait dans 100 parties de garance séchée à l'air :

| | |
|---|---|
| Matière extractive rouge de la garance | 39,0 |
| Matière brun-rouge, soluble dans les alcalis et l'alcool chaud | 1,9 |
| Matière extractive caustique | 0,6 |
| Résine grasse rouge | 1,2 |
| Gomme brun-rouge | 9,0 |
| Fibre ligneuse un peu rougeâtre | 22,5 |
| Matière soluble seulement dans la potasse | 4,6 |
| Sels végétaux de chaux | 1,8 |
| Eau | 12,0 |
| Perte | 7,4 |
| | 100,00 |

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XXIV, p. 225.

John, de son côté, avançait que 99 parties de garance contenaient :

| | |
|---|---|
| Matière grasse analogue à la cire, brun-rouge . . . . | 1,0 |
| Matière rouge résineuse. . . . . . . . . . . . . . . | 3,0 |
| Matière extractive rouge . . . . . . . . . . . . . . | 20,0 |
| Matière extractive oxidée . . . . . . . . . . . . . | 5,0 |
| Gomme brunâtre . . . . . . . . . . . . . . . . . | 8,0 |
| Fibre ligneuse . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 43,5 |
| Acétate de potasse et de chaux . . . . . . . . . . | 8,0 |
| Phosphate, sulfate et muriate de potasse, à peu près. | 2,0 |
| Phosphate de chaux et de magnésie . . . . . . . . | 7,5 |
| Silice. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,5 |
| Oxide de fer . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,5 |
| | 100,00 |

Tel était l'état de nos connaissances sur cette matière, lorsqu'en 1826 MM. Robiquet et Colin, reprenant le procédé d'extraction suivi par M. Kuhlmann, virent que, contrairement à ce qu'avait avancé ce chimiste, les lavages à l'eau froide enlevaient à la garance une matière colorante définie. Laissons parler M. Robiquet lui-même (*Dictionnaire technologique*, t. X, p. 61) :

« En délayant de la poudre de garance dans trois ou quatre parties d'eau, et ne laissant macérer le tout que 5 à 10 minutes au plus, l'on obtient, en passant avec forte expression ce magma, au travers d'un linge serré, une liqueur visqueuse d'un rouge brun, qui a la propriété de se prendre en gelée au bout de quelques instants de la même manière que le suc de groseilles. Si l'on examine cette liqueur avant que le coagulum ne soit formé, on voit qu'elle a la propriété d'acquérir une couleur cramoisie très foncée par l'addition des alcalis. Après avoir obtenu et fait égoutter la gelée sur un linge serré, on la délaie dans une petite quantité d'eau, puis on la soumet à une pression bien graduée, et lorsqu'elle ne forme plus qu'une pâte assez solide, on la délaie dans de l'alcool absolu, on chauffe légèrement, on filtre et l'on obtient ainsi une teinture d'un

rouge brun très foncé. On réitère sur le résidu les traitements par l'alcool tant qu'on obtient sensiblement de substance colorante ; et lorsque la matière est à peu près épuisée, on réunit toutes les teintures, pour les soumettre à la distillation, afin d'en retirer la majeure partie de l'alcool employé. Quand on en a obtenu environ les 3/4, on ajoute dans le résidu de la cornue une petite quantité d'acide sulfurique faible, puis on étend d'eau et l'on obtient ainsi un précipité très abondant d'un jaune rougeâtre, qu'on lave par décantation jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par les sels barytiques : arrivé à ce point, on filtre, on laisse sécher, et le produit qu'on obtient est une poudre bien sèche, couleur de tabac d'Espagne. Nous avions pris d'abord ce produit pour être la matière colorante pure ; mais, après un examen attentif, nous demeurâmes convaincu que nous n'avions encore là qu'une combinaison de plusieurs matières, moins compliquée, à la vérité, que celle de M. Kuhlmann, mais qui n'était cependant pas la matière pure. En effet, bien que se dissolvant complétement dans les alcalis, ce que nous attribuions à l'acidité qui lui est toujours inhérente, et y acquérant une couleur pourpre des plus riches, nous n'obtenions, en ajoutant une solution d'alun dans cette liqueur alcaline, qu'une laque d'un ton sale et vineux. Il fallut donc se mettre de nouveau en recherches, et après avoir fait nombre d'essais infructueux, nous nous avisâmes de soumettre cette matière à une distillation sèche, et c'est en faisant cette opération que nous obtînmes, à notre grande satisfaction, un produit tout-à-fait nouveau pour nous, et qui vint combler nos espérances : c'étaient de longues et belles aiguilles brillantes, d'un jaune rougeâtre, qui se sublimèrent à la paroi supérieure du vase distillatoire. »

Voici les propriétés que ces chimistes ont reconnues à ce produit, auquel ils ont donné le nom d'*alizarine*, dont la composition est représentée par : $C^{37} H^{24} O^{10}$.

Il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau froide, se dissout

en petite quantité dans l'eau chaude, et sa solution, d'abord d'un beau rose, ne manifeste aucune propriété acide ou alcaline. Les acides le font virer au jaune, les alcalis au bleu, puis au violet ou au rouge, selon le degré de concentration. Les sels aluminiques donnent avec lui, mais seulement dans des conditions déterminées, des laques d'un rouge pur. Il est soluble dans l'alcool, auquel il donne d'abord une teinte rose qui passe peu à peu au rouge brun ; il est également soluble dans l'éther, qui, en sa présence, prend une teinte jaune qu'il conserve, alors même qu'il est privé d'acide.

MM. Robiquet et Colin en étaient là de leurs travaux quand, le 12 août 1826, ils donnèrent connaissance de leurs résultats à la Société philomatique, et lurent, le 6 novembre de la même année, leur mémoire à l'Académie (1). A la même époque, nous nous occupions, M. Gaultier de Claubry et moi, d'un travail sur le même sujet, dont nous avons soumis les principaux résultats à l'Académie, et dont nous extrayons les faits suivants.

Ayant constaté que les acides ne dissolvent pas sensiblement à froid la matière colorante, nous eûmes l'idée de traiter la garance par l'acide sulfurique étendu d'eau, dans le but de lui enlever le sucre et la matière gommeuse qu'elle renferme. A cet effet nous délayâmes de cette poudre dans une quantité d'eau suffisante pour en faire une bouillie, et nous y ajoutâmes 90 grammes d'acide sulfurique par kilogramme de poudre ; puis, après en avoir élevé la température au degré de l'ébullition au moyen d'un courant de vapeur d'eau dirigé dans ce mélange, nous abandonnâmes le tout au repos. Procédant alors à la décantation de la liqueur, nous recueillîmes et fîmes égoutter la garance sur un filtre, et nous la traitâmes jusqu'à épuisement de la matière colorante, d'abord par une solution bouillante de carbonate sodique, puis, quand ce véhicule eut cessé d'agir, par une solution d'alun également bouil-

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XXXIV, p. 225.

lante. La liqueur sodique saturée par le chloride hydrique nous donna un précipité abondant et floconneux qui, débarrassé par des traitements à l'alcool et à l'éther des substances étrangères qui l'accompagnaient, fut considéré par nous comme un véritable principe colorant, auquel nous donnâmes le nom de *matière colorante rouge*. En traitant la liqueur alumineuse par l'acide sulfurique concentré, nous obtînmes aussitôt un volumineux précipité floconneux rouge-orangé qui, recueilli sur un filtre, lavé à l'eau, puis traité par l'alcool et par l'éther, et enfin retiré de ce dernier liquide sous forme d'aiguilles cristallines d'environ 1 centimètre de longueur, constitua pour nous la *matière colorante rose de la garance*. Voici maintenant les caractères que nous avons reconnus à ces deux matières colorantes retirées de la garance :

Elles sont l'une et l'autre solides, à peu près insolubles dans l'eau froide, et peu solubles dans l'eau chaude; inattaquables par les acides faibles, elles sont détruites par l'acide nitrique concentré. L'*acide sulfurique concentré en opère aussi la dissolution*; *mais si l'on ajoute de l'eau à cette dissolution, la matière colorante se précipite sans avoir éprouvé d'altération*. Enfin elles se dissolvent dans le sulfure ammonique et dans une solution potassique d'oxide stanneux.

Ce qui les différencie l'une de l'autre, c'est que la *matière colorante rouge* se dissout dans le chlorure stanneux, tandis que la *rose* ne s'y dissout pas; que cette dernière se dissout avec la plus grande facilité dans une solution d'alun, tandis que la première y est insoluble; enfin que la matière colorante *rouge* forme avec les hydrates ou carbonates potassique ou sodique des combinaisons solubles, et qui se conservent au contact de l'air, tandis qu'au contraire avec les mêmes corps et dans les mêmes circonstances, la matière colorante *rose* forme des combinaisons solubles d'abord, mais qui finissent toujours par se troubler à l'air et par devenir insolubles.

Faisons remarquer, avant d'abandonner ce sujet, que nous avons été les premiers, M. Gaultier de Claubry et moi, à constater l'action toute spéciale qu'exerce l'acide sulfurique concentré sur la matière colorante de la garance, action dont on s'est servi plus tard avec tant d'avantage pour purifier la garance et la transformer en ces produits qui jouent maintenant un si grand rôle dans l'industrie.

Bien avant l'époque où nous publiâmes notre travail, nous avions fait des tentatives pour appliquer à l'extraction de la matière colorante de la garance, ce pouvoir dissolvant et unique de l'acide sulfurique concentré et à cet effet nous avions délayé de la garance dans cet acide, et filtré le tout au travers d'une couche de verre pilé. Le liquide que nous obtînmes ainsi n'avait besoin que d'être étendu d'eau pour abandonner la matière colorante qu'il tenait en suspension ; mais l'élévation de température qui s'opère nécessairement par le fait du contact de l'acide sulfurique concentré avec la garance, ayant pour effet de la carboniser et de développer une combinaison organique qui renferme les éléments de l'acide sulfureux, nous dûmes employer de l'acide sulfurique étendu, qui n'offre pas ces inconvénients.

L'année suivante, M. Kuhlmann a adressé à la Société industrielle de Mulhouse un mémoire (1) dans lequel, après avoir expliqué la cause qui l'a induit en erreur dans son premier travail fait en 1823, et reconnu avec MM. Robiquet et Colin l'existence de l'*alizarine*, il s'attache à démontrer qu'elle n'est point extraite en totalité par le procédé qu'indiquent ces chimistes, et que la garance renferme en outre un autre principe colorant, inconnu jusqu'à lui, auquel il donne le nom de *xantine*, de *xantos*, jaune brillant couleur de feu, et qu'il obtient de la manière suivante : il épuise la garance par l'al-

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. I, p. 182.

cool bouillant, distille la solution alcoolique obtenue, et ajoute au résidu de la distillation une eau aiguisée d'acide sulfurique, qui donne lieu à un précipité orangé très abondant, auquel il reconnaît tous les caractères de l'alizarine, et qu'il sépare par filtration d'une liqueur acide d'un beau jaune citron. Traitant alors cette liqueur par une quantité convenable d'acétate plombique, il en expulse par filtration et à l'état de sulfate plombique insoluble tout l'acide sulfurique employé, et l'évapore à siccité, puis, reprenant le résidu par l'alcool, il obtient sa *xantine*, dont les caractères principaux sont d'être douce, d'une odeur très forte qui rappelle celle de la garance; d'être très soluble dans l'eau en lui donnant une saveur sucrée, suivie d'une amertume fort désagréable, et très soluble dans l'alcool, tandis qu'elle l'est très peu dans l'éther; de pouvoir être dissoute et colorée peu à peu en vert par l'acide sulfurique concentré, et de donner lieu ainsi à une dissolution qui, étendue d'une certaine quantité d'eau, laisse déposer une poudre d'un beau vert, soluble dans un excès de liquide; de n'être précipitée, quand elle est dissoute dans l'eau, ni par l'acétate plombique, ni même par l'acétate tri-plombique; enfin, quoiqu'elle donne des laques roses avec les sels d'alumine, de donner une couleur orangée aux toiles mordancées, que l'alizarine teint en bleu dans les mêmes circonstances.

A la même époque, MM. Robiquet et Colin adressèrent à la même Société (1) un mémoire intitulé : *Moyen de séparer la matière colorante de la garance, et de déterminer la quantité qu'un poids donné de garance peut contenir*. Dans ce travail ils proposent de traiter 25 à 30 grammes de garance par l'acide sulfurique concentré, qui dégage de l'acide sulfureux en carbonisant la garance. Le mélange, abandonné à lui-même pendant quelque temps, est repris par l'eau, qui laisse pour résidu la matière colorante avec le charbon qui s'est formé ; ce résidu, soumis

---

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. I, p. 162.

à l'action d'une eau d'alun bouillante, et cette décoction, filtrée puis acidulée par l'acide sulfurique, donnent une matière qui n'est que notre *matière colorante rose*, mais qu'ils jugent à propos d'appeler *purpurine*. L'alizarine, peu soluble dans la solution d'alun, reste en grande partie avec le charbon; le reste est uni à la purpurine. Enfin, reconnaissant comme produit constant de toutes leurs expériences sur la garance une matière grasse (de la nature des résines vertes des végétaux) qui accompagne toujours cette racine, ils conseillent de laver leur charbon sulfurique (c'est le nom qu'ils donnent dans leur mémoire à la masse charbonneuse résultant de l'action de l'acide sulfurique sur la garance) par l'alcool froid, qui enlève cette matière grasse; le charbon ainsi débarrassé de graisse est ensuite traité par l'alcool bouillant, qui en enlève toute la matière colorante.

A l'occasion de cette préparation du charbon sulfurique, le comité de chimie de la *Société industrielle* de Mulhouse a fait remarquer que la proportion de ce charbon varie selon que la température du mélange d'acide sulfurique et de garance s'élève à un certain degré, ou est maintenue moyenne ou basse. D'un mélange de 20 grammes de garance et de 10 grammes d'acide, il a retiré en opérant :

| | | | |
|---|---|---|---|
| A une température | élevée | 12 grammes de charbon, | |
| — | — | moyenne | 10 gr. |
| — | — | basse . . | 5 gr. |

Les deux mémoires de M. Kuhlmann et de MM. Robiquet et Colin en ont provoqué un autre de M. D. Kœchlin sur la même matière (1). Dans ce mémoire, après avoir examiné d'abord l'influence que la culture de la garance, son âge et enfin la présence de la craie peuvent exercer sur la teinture en garance, et ensuite les propriétés de l'alizarine et de la purpu-

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. I: p. 213.

rine, ce fabricant conclut que l'alizarine, telle qu'elle est obtenue par le procédé de MM. Robiquet et Colin, renferme une certaine quantité de résine incolore, susceptible de se sublimer comme l'alizarine, et dont l'odeur a beaucoup d'analogie avec celle de l'alizarine Robiquet.

§ 395. Le 26 mai 1828, longtemps après la publication de notre mémoire, MM. Lagier, Robiquet et Colin prirent un brevet pour l'exploitation d'un procédé qui, à quelques modifications près, n'est que celui que nous avons donné pour purifier la garance, p. 486. On verra par l'exposé de leur procédé que ces chimistes ont reconnu la nécessité de ne plus faire usage d'acide sulfurique concentré, et qu'en même temps ils ont senti la justesse des observations que leur avaient adressées MM. les industriels de Mulhouse.

« On délaie, disent-ils, la garance dans 5 à 6 parties d'eau froide, et on la laisse macérer du soir au lendemain, afin de donner le temps à la portion de matière colorante qui se dissout d'abord, de pouvoir se précipiter ensuite, comme cela arrive dans la coagulation spontanée de la gelée; alors on jette le tout sur des toiles, et quand le marc est suffisamment égoutté, on le soumet à la presse, puis on le reprend pour le délayer de nouveau dans une semblable quantité d'eau; on remet immédiatement à la presse, et on réitère encore une fois cette même opération.

» Lorsque ces trois lavages sont terminés, on délaie ce marc encore humide et bien écrasé avec une demi-partie d'acide sulfurique, eu égard à la quantité primitive de garance employée; mais il faut que cet acide soit étendu de plus ou moins d'eau, suivant la température, et seulement au moment de l'employer, afin de mettre à profit la chaleur qui se dégage pendant le mélange. Cet acide ainsi étendu est donc versé tout chaud sur la garance, puis on brasse le tout avec autant de rapidité que possible, et quand on juge que le mélange est bien opéré, on élève la température à 100° et on la maintient à ce degré

pendant une heure environ. Au bout de ce temps la matière est délayée de nouveau dans une quantité convenable d'eau filtrée, et lavée sur les toiles jusqu'à ce que le liquide sorte parfaitement insipide. Alors on soumet la matière à la presse, puis on la fait sécher et passer au tamis. »

Le produit qui résulte de cette opération, et qui est appelé *garancine*, a acquis dans ces dernières années une importance telle que plusieurs maisons se livrent à sa préparation. Comme cette fabrication n'est pas sans difficultés, il nous semble à propos de communiquer ici quelques observations que nous avons été dans le cas de faire en traitant la garance par l'acide sulfurique. Ce que nous venons de dire de cet acide, p. 488, fait suffisamment comprendre que dans la préparation de la garancine il ne peut pas être employé à son maximum de concentration, attendu que dans cet état il forme avec la garance un composé de l'ordre de ceux que nous avons formulés, p. 336-337, composé qui, se confondant par la plupart de ses propriétés avec la matière colorante, ne peut en être séparé et la rend impropre à la teinture. D'un autre côté, lorsque l'acide sulfurique est étendu d'eau, il faut avoir grand soin de tenir compte du degré de la température du mélange, puisque cet acide dilué charbonne les substances organiques, circonstance à laquelle on n'a pas encore eu égard, tandis que, quand il est concentré, il en dissout un très grand nombre en formant avec elles des combinaisons complexes, d'une altération beaucoup plus difficile. Que, par exemple, on traite du sucre par l'acide sulfurique concentré, on obtiendra une dissolution qui, étendue d'eau, se troublera bien en partie, en formant un dépôt abondant, floconneux, contenant de l'acide sulfureux au nombre de ses principes constituants, mais qui renfermera encore une grande quantité de matière organique modifiée, puisque les éléments de l'acide sulfurique en font partie. Si, au contraire, on fait chauffer l'acide étendu avec le sucre, il arrivera un moment où ce dernier se carbonisera au point que la masse com-

plétement charbonneuse, traitée par l'eau, ne cédera pour ainsi dire à celle-ci que l'acide sulfurique employé. Cet exemple fait voir que dans la préparation de la garancine on doit soigneusement éviter : 1° de produire une combinaison sulfurique de matière organique, qui resterait intimement mélangée avec la matière colorante et qui l'altérerait ; 2° de charbonner la garance au point de détruire la matière colorante, ou d'en masquer la puissance par le charbon qui se serait formé en sa présence. Ces inconvénients sont déjà moins à craindre lorsqu'avant de traiter la garance par l'acide sulfurique, on la soumet à un lavage à l'eau pour lui enlever le sucre et la gomme qu'elle contient, et qui sont les éléments de la garance qui se carbonisent le plus facilement. Il convient d'employer pour ce lavage une eau acidulée, qui rend insoluble la matière colorante, tandis que l'eau ordinaire en dissout toujours quelque peu. On peut encore, comme on le fait quelquefois, déterminer la fermentation de la garance, et utiliser le produit alcoolique qui en résulte alors ; puis, après l'avoir débarrassée par l'eau de ses parties solubles, on la traite par l'acide sulfurique.

Pour 1 partie de garance sèche qu'on lave préalablement, il convient d'employer :

1 partie d'acide, et de
une 1/2 à une partie d'eau.

Le mélange est chauffé de 60 à 75° au plus, suivant l'espèce de la garance, car il importe de trouver pour chacune, entre ces deux limites, le degré de chaleur nécessaire pour obtenir, en variant légèrement les proportions d'eau, une *garancine* qui donne en teinture les mêmes teintes que la garance, sans se porter sur les parties blanches de la toile mordancée. On peut, comme le font certains fabricants, délayer la garance avec l'eau, et ajouter à ce mélange de l'acide sulfurique concentré qui, par son contact, développe de la chaleur. On peut aussi faire réagir l'acide sulfurique de manière à prévenir une

élévation de température, qui a toujours pour résultat d'altérer plus ou moins la partie colorante de la garance. A cet effet on délaie à froid la garance préalablement lavée dans un acide sulfurique étendu, et l'on abandonne ce mélange à lui-même ; l'acide, en se concentrant, désorganise le ligneux, qui tombe en poudre comme le chiffon ou le papier soumis à l'influence de cet agent. L'acide sulfurique produisant son effet sur la garance, quel que soit le mode que l'on emploie, on délaie le tout dans l'eau, et l'on recueille sur un filtre le dépôt qui se forme, pour le soumettre ensuite à la presse. On reprend la masse pressurée qu'on lave à l'eau, on la remet de nouveau en presse, et enfin, pour terminer les lavages, on ajoute à la liqueur une quantité de carbonate sodique telle que l'acide soit toujours en léger excès : autrement la matière colorante s'altérerait et ne teindrait plus convenablement les mordants ferrugineux. Une précaution importante à prendre est de choisir toujours les poudres de garance les plus ténues possible ; si elles renferment des fragments de ligneux, ceux-ci s'imbibent d'acide sulfurique qu'on n'en peut retirer qu'avec beaucoup de difficulté.

Les différences que présentent souvent à la teinture les garancines de même origine tiennent moins encore à l'espèce des garances employées qu'à la manière dont elles ont été préparées. On leur donne ordinairement pour nom spécifique celui de la maison qui les fabrique. Elles ne sont pas également estimées : les unes teignent bien les mordants rouges et noirs, et mal les violets ; les autres salissent les blancs réservés du tissu, et dès lors ne remplissent pas leur destination. Le fabricant est donc intéressé à n'employer qu'une garancine convenable sous le triple rapport de la quantité de matière colorante qu'elle peut fournir à la teinture, du nombre, de la beauté et de la vivacité des couleurs qu'elle peut engendrer, enfin de la manière dont elle se comporte en présence des parties blanches du tissu soumis à la teinture.

On essaie la garancine par les mêmes procédés que les ga-

rances, en ayant soin cependant de prendre une toile sur laquelle il y ait des mordants violet foncé et clair, rouge et rose, noir et puce, et enfin des parties blanches. Le bain de teinture doit être aussi porté à une température plus élevée que quand il s'agit de la garance, attendu que la garancine ne cède sa matière colorante au mordant qu'à un certain degré de chaleur; il faut en outre remplacer par un passage au son les bains de savon et d'acide.

Le pouvoir tinctorial de cette préparation étant de 5 à 7 fois celui de la garance, une erreur dans l'évaluation de sa richesse en matière colorante a infiniment plus d'importance que quand il s'agit de cette dernière : aussi des fabricants ont-ils pris le sage parti d'avoir à côté de leurs cuves à teinture une petite cuve surmontée d'un moulinet, où ils essaient sur une pièce d'étoffe la garancine qu'ils veulent employer en grand.

Dans l'ordre chronologique des faits nous devrions parler ici des expériences que nous avons faites, MM. D. Kœchlin, H. Schlumberger et moi, pour découvrir le rôle de la craie dans la teinture en garance; mais comme ces expériences ont particulièrement trait au garançage, elles trouveront plus naturellement leur place à cette partie de la fabrication.

Sous le titre d'*Observations chimico-techniques, de la garance ou recherches comparatives sur les matières colorantes de la garance*, etc., M. Runge a publié en 1835, dans le *Bulletin de la Société d'encouragement* de Berlin, un mémoire d'après lequel il n'y a pas moins de cinq principes colorants dans la garance : 1° le *pourpre de garance;* 2° le *rouge de garance;* 3° l'*orangé de garance;* 4° le *jaune de garance;* 5° enfin le *brun de garance*, et en outre deux acides, l'acide de la garance et l'acide des rubiacées.

Il obtient le *pourpre de garance* par le même procédé qui nous a donné notre *matière colorante rose*, p. 487 : aussi les propriétés qu'il lui assigne sont-elles celles du produit que nous avons isolé. Ce que l'auteur appelle *rouge de garance* n'est que

de l'alizarine moins pure que l'alizarine cristallisée qu'ont obtenue et décrite MM. Robiquet et Colin. Pour extraire cette matière colorante, il épuise par l'eau alunée bouillante une garance préalablement lavée, et abandonne au repos la solution colorée qui résulte de ce traitement, et qui ne tarde pas à se troubler. Recueillant alors le dépôt qui s'est formé, il le lave d'abord au chloride hydrique faible, puis à l'eau, le fait dissoudre ensuite dans l'alcool, et l'en retire sous la forme d'un extrait qu'il traite à son tour par l'eau pure, puis par l'eau alunée; le résidu de tous ces traitements dissous dans l'éther constitue son rouge de garance. M. Robiquet a mis en parallèle les propriétés de cette matière colorante avec celle que possède l'alizarine, et a démontré qu'elles avaient la plus grande analogie. Les trois autres principes que Rung a signalés dans la garance ne sont pas assez importants à nos yeux pour que nous indiquions les procédés au moyen desquels il les a découverts; si d'ailleurs le lecteur désire les connaître, il les trouvera dans le traité spécial sur les matières colorantes qu'a publié ce chimiste (Berlin, 1834-1842).

§ 396. De tous ces nombreux travaux faits sur la garance, et auxquels on doit la connaissance de tant de principes colorants, il est résulté des opinions fort opposées et, partant, qu'il est difficile de faire concorder, sur le rôle que jouent ces principes dans la teinture. Nous verrons, à l'article *Garançage*, que, moyennant le concours des oxides aluminique et ferrique, seuls ou mélangés d'après certaines proportions, la matière colorante de la garance donne naissance à diverses nuances de rouge, de violet, de puce, et enfin au noir.

Selon M. Robiquet, l'*alizarine* est le principe colorant de la garance le plus important; elle peut à elle seule, avec le concours des différents mordants, produire toutes les nuances que donne la racine dont elle est retirée. Sa *purpurine*, qui est notre matière colorante rose, donne aussi, d'après ce chimiste, de belles teintes, mais qui n'ont pas de solidité; enfin il admet

que le rouge turc (1), qu'on obtient avec les toiles huilées, résulte de l'intervention de ces deux principes, mais particulièrement de la purpurine. M. Kuhlmann, au contraire, pense que les rouges pleins, d'un ton orangé ou de feu, ne se forment qu'à l'aide d'une certaine quantité de *xantine* (2), tandis que cette même *xantine* ne pourrait qu'être nuisible dans les teintures violettes auxquelles l'alizarine seule est capable de donner les belles teintes bleutées qu'on doit à la garance. Le même chimiste ne doute pas que les matières colorantes de la garance, d'une teinte orangée dans leur état d'isolement, ne produisent des couleurs différentes plus ou moins vives, en se combinant aux oxides métalliques qui leur servent de mordants. Rung, de son côté, attribue un rôle particulier à chacune des substances qu'il a isolées de la garance, et arrive à des conséquences tout opposées à celles qu'a émises M. Robiquet. En effet, ce ne serait plus, selon lui, la purpurine qui entrerait dans la fabrication du rouge turc, mais *son rouge* qui donnerait, avec le concours de la craie, une couleur comparable aux plus beaux rouges turcs des fabriques suisses.

On ne s'accorde pas davantage relativement aux circonstances dans lesquelles ces matières peuvent être employées. Nous avons vu que la garance, et par conséquent la matière colorante qu'elle renferme, n'est utilisée avec avantage qu'autant que la craie lui est associée (p. 480); le rouge de Rung est dans le même cas; et cependant, d'après M. Robiquet, l'alizarine est tout-à-fait impropre à la teinture toutes les fois qu'elle se trouve en présence de la plus petite quantité de sel calcique (3). C'est ici le lieu de faire connaître quelques expériences inédites que nous avons entreprises M. H. Schlumberger et moi, et dont les principaux résultats, consignés dans

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. X, p. 65.
(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. I, p. 201.
(3) *Annales de chimie et de physique*, t. L, p. 167.

le t. VIII, p. 418 du *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, tendent à rapprocher des corps en apparence très dissemblables. Nous avons mélangé, d'une part, la purpurine, qui ne donne pas de teintes solides, d'une autre, l'alizarine, qui ne peut teindre en présence de la craie, avec un poids de craie double du leur; puis nous avons soumis chaque mélange à l'action d'une chaleur de 160 à 180°, dans un bain d'huile. Le produit de cette calcination, humecté d'un peu d'alcool et délayé dans l'eau, nous a fourni, à la teinture, des nuances qui, outre qu'elles ne présentaient entre elles aucune différence, ne laissaient rien à désirer sous le rapport de la vivacité, de l'intensité, ni même de la solidité. Ces deux matières colorantes, en apparence si opposées, sont donc arrivées à se confondre sous la double influence de la chaleur et de la craie. Nous avons traité de la même manière un assez grand nombre de produits retirés de la garance par des procédés divers, et tous nous ont donné, par les différents mordants, des résultats identiques. Que si maintenant on nous demandait quelle est la relation qui unit ces principes colorés pour les amener à un type unique en teinture, c'est une question dont nous nous sommes déjà occupé, mais que nous n'avons point encore résolue. Nous pensions d'abord qu'en faisant subir à la garance un pareil traitement, elle deviendrait directement propre à la teinture; tous les essais que nous avons entrepris dans ce but sont restés sans résultats. Nous n'en sommes pas moins persuadé qu'on parviendra tôt ou tard à substituer la garance ou un de ses dérivés à la garancine, et à obtenir ainsi des couleurs solides et susceptibles de recevoir les avivages.

Les expériences qu'a faites M. G. Schwartz (1) viennent encore à l'appui des conséquences que nous avons tirées des recherches auxquelles nous nous sommes livrés, M. Schlumberger et moi. Ce chimiste, ayant soumis à l'action dissolvante d'un

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. X, p. 329.

mélange d'alcool et d'acide sulfurique porté à l'ébullition, des toiles teintes en rouge turc avec la garance, décolora ces dernières et obtint un liquide d'une couleur citron virant à l'orangé, auquel il enleva l'acide sulfurique au moyen d'une addition convenable d'oxide ammonique (§ 94), qui donne dans ce cas naissance à du sulfate ammonique insoluble dans l'alcool, et qui se précipite par le refroidissement. Après avoir séparé par décantation ou par filtration la liqueur alcoolique, au milieu de laquelle le précipité salin s'était formé, il l'évapora, pour chasser le petit excès d'ammoniaque qu'elle pouvait renfermer, et y ajouta un volume d'eau égal au sien. Plongeant alors dans cette liqueur chauffée à la température de 75° ses échantillons de toile mordancée, il eut, au bout d'une minute, des teintes aussi nourries que celles qu'on n'obtient qu'au bout de deux heures avec la garance. Nous avons eu occasion de faire la même observation, en 1832, en teignant des toiles mordancées avec des extraits de garance épurée préparés par le même agent dissolvant. Les couleurs que nous obtînmes alors étaient aussi éclatantes que celles que l'on retire de la garance, et en avaient toute la solidité, moyennant l'emploi d'une certaine quantité de craie. M. G. Schwartz a répété cette expérience sur des toiles teintes dans toutes les nuances que produisent les différents mordants avec la garance. Avec la matière colorante du rouge turc, il a teint des violets ; avec celle qu'il a retirée des violets garancés ordinaires, des roses ; et avec celle qu'il a extraite de ces derniers, des violets et des rouges. Tous ces résultats établissent, d'une part, que dans la garance une seule matière colorante suffit à la production de toutes les teintes ; d'une autre, que par les opérations de la teinture ou par la double influence de la craie et de la chaleur, cette matière est ramenée des divers états où elle existe dans la garance, à un état unique où elle teint de la même manière. On ne peut mettre en doute que cette matière colorante n'existe sous divers états dans la garance, car trop d'expérimentateurs

s'accordent à reconnaître dans celle-ci des principes qui ne peuvent être confondus; mais le problème le plus important reste à résoudre, celui d'isoler le principe primordial qui, une fois étudié et connu, nous permettra de suivre tous les dérivés auxquels il donne naissance, et d'en expliquer la formation. Tout ce que nous savons de la stabilité de cette matière colorante en combinaison avec les mordants, tend à la faire considérer comme douée de peu de mobilité ou comme ayant peu de tendance à se métamorphoser; et cependant quelques expériences nous semblent de nature à prouver que tel n'est pas toujours son caractère, du moins dans certaines circonstances. En effet, après avoir saturé exactement d'eau de chaux la matière colorante que nous avions extraite du rouge turc au moyen d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, et nous être assuré que des toiles mordancées, plongées dans ce bain préalablement chauffé, ne pouvaient s'y teindre, nous ajoutâmes à la liqueur quelques gouttes d'acide oxalique, à l'effet de déplacer et de mettre en liberté une certaine quantité de cette matière colorante. Les parties mordancées de ces toiles se colorèrent aussitôt. Cette teinture, arrêtée tout-à-coup par une nouvelle addition d'eau de chaux, fut remise de nouveau en activité au moyen de l'acide oxalique; mais il est à remarquer que ce dernier ne doit jamais être employé en excès, autrement il attaquerait les mordants. En répétant ces expériences, nous avons acquis la preuve que cette matière colorante se comporte à la manière de l'acide le mieux défini, puisqu'elle est tantôt fixée par une base plus puissante que le mordant (la chaux), tantôt déplacée par un acide plus puissant qu'elle (l'acide oxalique). D'après ces faits, nous croyions tout d'abord possible d'employer avec succès la chaux à l'extraction de la matière colorante de la garance; nous tentâmes donc cette extraction en épuisant par l'eau aiguisée d'acide acétique des garances sèches et des garances vertes; mais les solutions que nous en obtînmes, traitées par la chaux, nous donnèrent un précipité calcaire dans lequel

la matière colorante fortement modifiée teignait en jaune orange les mordants d'alumine, et n'exerçait plus aucune action sur les mordants de fer qui sortaient de ce bain aussi intacts que s'ils eussent été plongés dans l'eau pure. M. H. Schlumberger a fait une observation du même genre en teignant des toiles mordancées avec un extrait de garance préparé d'après le procédé publié par M. Camille Kœchlin. (Voyez *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XIV, p. 474.)

Ce résultat, du reste, n'a rien de surprenant quand on le rapproche de certains faits qui ont avec lui une grande analogie; ainsi, par exemple, les divers extraits de garance chauffés en présence de la craie produisent en teinture des couleurs solides que ne donne pas la garance soumise à la même action. La matière colorante extraite des toiles garancées par un mélange d'alcool et d'acide sulfurique fournit des teintes solides, et au contraire celle que nous extrayons directement de la garance ne possède cette qualité qu'autant qu'on l'associe à une certaine quantité de craie. On serait tenté de conclure de là que les matières colorantes que nous retirons des toiles teintes, ainsi que l'alizarine que l'on obtient en sublimant des produits retirés de la garance, n'existent pas toutes formées dans cette racine et ne sont que les produits dérivés d'une autre matière qui n'a point encore été isolée. Si l'on compare en effet l'action de l'ammoniaque sur un bain de teinture, à celle que cette base exerce sur une solution d'alizarine, on verra qu'il existe entre elles une très grande dissemblance, puisque le bain est coloré en rouge cerise, et la solution en bleu violacé.

Des nombreuses expériences que nous avons faites sur ce sujet ingrat, et que nous espérons publier un jour, il résulte que la matière colorante de la garance, par les dérivés qu'elle engendre, serait comparable au tannin, en sorte que nous ne désespérons pas de pouvoir établir, au point de vue des métamorphoses, un parallèle entre les produits dérivés de la garance et ceux qu'on retire du tannin. Si nous parvenons à donner aux

premiers cette disposition qu'ont les seconds à affecter des formes régulières, la séparation des principes immédiats colorables ou colorés de la garance sera facile, et il deviendra dès lors possible d'en établir la composition élémentaire et par suite la filiation.

### *Appendice à la garance.*

§ 396. *Garanceux.* Depuis deux ou trois ans on s'est enfin sérieusement occupé d'un sujet sur lequel l'attention des fabricants était depuis longtemps éveillée, à savoir, du traitement des résidus de garance, qui proviennent de l'opération du garançage, et dans lesquels on savait qu'il existait encore une assez grande quantité de matière colorante. M. L. Schwartz a pris un brevet pour l'exploitation de ces résidus, qu'il traite par le procédé qu'on applique à l'extraction de la *garancine*, et dont il retire un produit nouveau qui se vend dans le commerce sous le nom de *garanceux*. Voici ce procédé, tel qu'il a été publié par M. F. Steiner, dans l'*Écho du Monde savant* :

« En dehors des bâtiments où sont placées les cuves à teinture, j'établis un grand filtre, en creusant un trou dans la terre et en le garnissant au fond et sur les parois de briques, mais sans mortier pour les unir. Sur les briques du fond je dépose une certaine quantité de pierres ou graviers, et sur ces graviers une grosse toile à sac. Au-dessous du fond en briques est un conduit qui sert à évacuer les eaux qui passent à travers le filtre.

» Dans un tonneau placé près du filtre, se trouve préparée une certaine quantité d'acide sulfurique étendu d'un poids spécifique de 105, l'eau étant 100. L'acide chlorhydrique remplirait toutes les conditions aussi bien que l'acide sulfurique; mais j'accorde la préférence à ce dernier, parce qu'il est plus économique. J'établis un canal depuis les cuves jusqu'au filtre, et la garance qui a déjà servi dans la teinture, et qui dans cet état est considérée comme épuisée et comme un résidu, est évacuée

de ces cuves dans le filtre. Pendant que cette garance chemine ainsi, on introduit dans le canal une certaine dose d'acide sulfurique étendu, qu'on y mélange avec soin; ce qui change la couleur de la solution, ainsi que de la garance non dissoute, qui prennent une teinte orangée. L'acide précipite la matière colorante qui était en solution, et empêche la garance non dissoute de fermenter ou d'éprouver telle autre décomposition. »

« Lorsque les liquides qui mouillent cette garance ont passé à travers le filtre, on enlève le résidu que contient celui-ci, et on l'introduit dans des sacs. Ces sacs sont placés sous une presse hydraulique, pour extraire autant d'eau qu'il est possible de leur contenu; ces sacs, ainsi passés à la presse, ont perdu, en eau, de moitié à deux tiers de leur poids. Pour rompre le gâteau qui s'est formé par la compression, le résidu est passé à travers un crible; puis, à 250 kil. de garance dans cet état qu'on dépose dans une cuve en bois ou en plomb, on ajoute 50 kil. d'acide sulfurique du commerce, qu'on répand sur la garance à l'aide d'un vase en plomb semblable à l'arrosoir ordinaire des jardiniers. Dans cet état, on brasse la matière avec une sorte de bêche ou avec un rouable, pour opérer parfaitement le mélange de l'acide, et quand ce mélange est fait, on enlève la garance et on la jette sur un plateau de plomb perforé, placé à environ 15 ou 16 centimètres au-dessus du fond d'une cuve. Entre ce plateau et le fond de cette cuve, on introduit un courant de vapeur à l'aide d'un tuyau, de façon que celle-ci, arrivant entre les deux fonds, s'élève à travers les perforations du plateau et vient imprégner la matière.

« Pendant cette opération, qui peut durer de une à deux heures, il se produit une substance brune approchant du noir; cette substance est de la garancine mélangée à une matière insoluble carbonisée. On étend cette substance sur le plancher pour la faire refroidir, et quand elle est froide, on la jette sur un filtre, où on la lave avec de l'eau pure et froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus la moindre acidité; on l'intro-

duit alors dans des sacs et on la soumet à la presse hydraulique. Cela fait, on sèche à l'étuve et on réduit en poudre avec le moulin à garance ordinaire, et enfin on passe au tamis.

« Afin de neutraliser jusqu'aux moindres traces d'acide qui pourraient encore subsister, on ajoute par chaque quintal métrique de cette substance 4 à 5 kil. de carbonate de soude à l'état sec, qu'on mélange exactement; dans cet état, la *garancine* (garanceux) est propre à être employée. »

Nous ferons observer qu'il importe de traiter ces résidus de garance, au moment où ils sortent des cuves à teinture, par l'acide sulfurique, qui arrête l'altération que subit la matière colorante de la garance sous l'influence des alcalis, et permet, en éclaircissant le bain, d'en décanter la partie liquide. Si l'on néglige cette précaution, la garance ne teint qu'avec peine les mordants de fer, et leur donne tout au plus une nuance grisâtre. C'est par la même raison que les résidus de rouge d'Andrinople, qui sont restés beaucoup plus longtemps et à une plus haute température en présence de la craie et des alcalis, donnent des garanceux moins favorables que ceux qu'on prépare avec les résidus de garance de la fabrication des genres fonds blancs, qui, comme on le sait, se teignent à une basse température.

§ 397. *Laques de garance.* Il y a une dizaine d'années que les laques de garance n'étaient employées que dans la peinture en miniature, car les procédés compliqués au moyen desquels on les préparait les maintenaient à des prix tels que le fabricant ne pouvait songer à les appliquer à son industrie; grâce aux nombreux travaux publiés sur la garance, on est parvenu à perfectionner ces procédés au point que maintenant la laque est préparée sur une assez grande échelle dans les ateliers mêmes d'impression.

M. Mérimé, qui s'est beaucoup occupé, durant sa vie, de la laque de garance, se servait d'abord, pour laver la garance, d'une dissolution de carbonate sodique, puis d'eau ordinaire. Il traitait une garance ainsi purifiée par une solution bouillante

d'alun qui se chargeait du principe colorant; filtrant alors la liqueur colorée, il y ajoutait une quantité convenable de carbonate sodique, pour précipiter l'alumine, qui entraînait en se précipitant toute la matière colorante.

MM. Robiquet et Colin ont fait connaître, en 1826, un procédé qui ne diffère de celui de M. Mérimé qu'en ce que la garance est lavée à l'eau pure et en très petite quantité, au lieu de l'être à l'eau chargée de carbonate sodique. Ils font de la garance et de l'eau une pâte claire qu'ils soumettent à la presse, pour en expulser les parties liquides ; la garance, après avoir subi à deux ou trois reprises cette opération, est soumise à l'action de l'eau alunée bouillante, et la liqueur qui en provient, décomposée, comme dans l'exemple précédent, par le carbonate sodique.

Les laques préparées par ces procédés, quoique ayant des nuances assez pures, n'atteignent jamais les tons élevés des belles laques que livrent au commerce, et spécialement pour la peinture. M. Schweighœuser, de Strasbourg, et madame veuve Gobert, de Paris.

M. Ed. Colomb de Wesserling a aussi publié un procédé applicable à cette préparation (1), mais qui diffère un peu des précédents. Il consiste à délayer 1 kil. de garance dans 5 litres d'eau froide, de manière à former une bouillie bien homogène, à laquelle on ajoute, en remuant avec soin, 250 grammes d'acide nitrique, d'une densité de 1,37 et préalablement étendu de 1 litre d'eau. Après quelques heures de contact, on ajoute au mélange 15 litres d'eau, et on l'abandonne au repos pendant 12 heures. La garance ne tarde pas à se tasser au fond du vase et à se séparer ainsi de la partie liquide, qu'on enlève par décantation. On ajoute de nouveau au dépôt 15 à 20 litres d'eau, et on laisse reposer le tout pendant 8 à 10 heures ; on décante, puis, pour la troisième fois, on remet de l'eau sur

---

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XII, p. 307.

le résidu. Il nous semble qu'on pourrait se contenter de deux et même d'un seul lavage, si, au lieu de décanter purement et simplement la liqueur, on soumettait à la presse le premier dépôt; en pareil cas il devrait être recueilli sur une toile, ou mieux encore dans un sac, pour pouvoir être mis directement en presse. La garance, purifiée par le traitement qu'elle a subi au moyen de l'acide nitrique, est mise en macération pendant 12 heures dans 400 grammes de soude caustique marquant 12° ÆB à la température de 15 à 20°. Cette opération achevée, on délaie le mélange dans 15 à 20 litres d'eau, et l'on y ajoute 125 grammes d'acide nitrique dissous dans 1 litre d'eau; il se forme aussitôt un abondant précipité gélatineux qu'on jette sur une toile, où, après qu'il a été égoutté, on le lave à deux ou trois reprises à l'eau froide, et on l'exprime légèrement. Ce précipité est mis en suspension dans 12 litres d'une eau qui tient en dissolution $2^k,5$ d'alun; alors, au moyen d'un jet de vapeur, ou, si l'on veut, par un chauffage direct, on porte progressivement la température du mélange à l'ébullition, et on l'y maintient pendant 10 minutes. En versant le tout sur un filtre de toile, on obtient une liqueur fortement colorée, et un résidu qu'on lave à deux ou trois reprises à l'eau chaude. Les eaux de lavage, ainsi que la liqueur première, sont réunies dans un baquet de bois d'environ 40 litres de capacité, pour y être décomposées par $0^k,900$ grammes de carbonate sodique cristallisé (§ 110), préalablement dissous dans $5^l,5$ d'eau. Ce sel précipite l'alumine en combinaison avec la matière colorante sous forme de laque qui se dépose au fond des vases, et qu'on a soin de laver à plusieurs reprises à l'eau chaude, afin d'obtenir le ton le plus pur possible. C'est avec cette laque dissoute dans l'acide acétique que M. Colomb dit avoir obtenu du rouge et du rose d'application solide (voyez ce genre).

Ce procédé, comme on peut en juger, exige de longues et ennuyeuses manipulations, et n'est réellement pas applicable sur une grande échelle. Nous allons en indiquer un qui laisse

peu de chose à désirer, et qui permet d'obtenir, non seulement avec les garances qui n'ont point encore servi, mais encore avec celles qui ont déjà été employées en teinture, des laques de toute beauté. Si l'on veut faire usage d'une garance qui n'ait point encore servi, il est bon de commencer par la soumettre à la fermentation, ou de la laver dans une eau qui tienne en dissolution une certaine quantité de sulfate sodique, afin de la débarrasser, sans perte, des substances sucrées et mucilagineuses qu'elle renferme encore, et dont la présence a presque toujours pour effet de ralentir les lavages; lorsqu'on utilise les résidus de garance, ces précautions sont inutiles. Quelle que soit la garance que l'on emploie, on en traite toujours une partie pendant 15 à 20 minutes par 10 fois son poids d'une dissolution bouillante renfermant sur 10 parties d'eau une partie d'alun. On filtre le tout au travers d'une chausse, et l'on obtient une liqueur qu'on peut considérer comme une solution d'alun tenant en dissolution de la matière colorante. Quand la température de cette solution n'est plus qu'à 35 ou 40°, on la neutralise par le carbonate sodique, pour former de l'alun cubique. Ce carbonate doit constituer la 8$^{e}$ ou la 10$^{e}$ partie de l'alun employé, selon l'état de saturation de ce dernier. Quand un pareil alun cubique est formé, on porte la liqueur à l'ébullition, pour en opérer la décomposition (§ 147); il se forme alors du sulfate trialuminique qui, entraîne, en se précipitant, la matière colorante en présence de laquelle il se trouve, et donne naissance à une laque qui n'a plus besoin que d'être lavée pour servir à tous les usages auxquels on destine cette matière colorante. Elle a sur les autres laques l'avantage de se présenter sous la forme d'un précipité non gélatineux, prompt à se former, facile à laver et à recueillir; elle a surtout le mérite de se dissoudre très promptement dans l'acide acétique. Comme la garance ne peut être entièrement épuisée par un pareil traitement, il convient de la traiter une seconde et même une troisième fois par l'alun; mais les liqueurs qu'on retire de ces manipulations servent gé-

néralement à épuiser des garances qui n'ont point encore été soumises à l'action de l'eau alunée; ou, si elles sont précipitées, pour constituer des laques, il faut n'ajouter que la moitié ou même le tiers du carbonate sodique nécessaire à la saturation de l'alun, afin que ce carbonate ne précipite qu'une portion de l'alumine sous forme de sulfate tri-basique, et que celui-ci rencontre assez de matière colorante durant sa précipitation pour en être saturé et former une laque de la nuance voulue. Comme les eaux au sein desquelles se forme le sulfate tri-aluminique renferment encore de l'alun, elles ne doivent point être négligées; on les utilise en les jetant sur de la garance ou sur des résidus de cette racine et en portant le tout à l'ébullition, afin de dissoudre une nouvelle quantité de matière colorante; une fois qu'elles en sont chargées, on les sature de nouveau, pour en précipiter ensuite par l'ébullition une nouvelle quantité de laque colorée. On prépare ainsi un excellent produit avec économie de temps, de main-d'œuvre et de matière.

Nous avons obtenu des laques très brillantes en employant pour la saturation de la liqueur alunée, au lieu de carbonate sodique, une quantité équivalente et même plus grande d'acétate plombique, dont la base est immédiatement précipitée sous forme de sulfate insoluble. Après avoir séparé ce dernier, par une filtration, de la liqueur au sein de laquelle il avait pris naissance, on porte celle-ci à l'ébullition, et sous l'influence de l'acide acétique libre il se précipite une laque d'une intensité et d'une pureté qu'on atteint moins facilement à l'aide du carbonate sodique.

§ 398. *Rubiacées exotiques.* On emploie depuis longtemps dans l'Inde le *nona* et le *chayaver*, qui sont deux racines de la même famille que la garance, pour produire les teintes que nous retirons de cette dernière matière. M. Gonfreville nous a rapporté de ce pays trois autres racines appartenant à la même famille, le *Munget*, l'*Ouonkoudou* et le *Hachrout*. Ces diverses matières premières ont fait l'objet d'un travail de

M. Edouard Schwartz, dont les résultats sont consignés dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. V, p. 296.

Dans ce travail, cet habile fabricant fait disparaître les incertitudes qui ont longtemps régné relativement à la solidité et à la vivacité des nuances qu'elles peuvent produire. D'après lui, si la plupart de ceux qui ont fait des essais sur ces racines ont obtenu des résultats si imparfaits, c'est qu'ils ont méconnu ce principe fondamental en teinture, qu'*un bain doit être parfaitement neutre*, et qu'ils ont, par suite, d'autant moins réussi dans leurs essais que les substances sur lesquelles ils opéraient renfermaient plus d'acides : aussi est-ce en enlevant ces derniers par des lavages à l'eau répétés, ou en les neutralisant par des additions de craie ou de carbonate sodique, que M. Ed. Schwartz est parvenu à produire avec ces racines exotiques des teintes solides qui ont beaucoup d'analogie avec celles de la garance. Le munget seul, par la grande quantité de matière jaune qu'il renferme, a résisté à tous les moyens tentés pour rendre solide, même sur les toiles huilées, le principe colorant rouge qu'il contient.

Nous avons pu faire, de notre côté, sur une certaine quantité de ces matières, que nous avons dues à l'obligeance de M. le D. Kœchlin, quelques expériences qui corroborent les résultats qu'a obtenus M. Ed. Schwartz ; nous avons en effet retiré de ces diverses racines un principe immédiat colorant identique à celui de la garance. Ces résultats pouvaient d'ailleurs être déduits des travaux qui ont été entrepris anciennement sur le chayaver.

## *Cochenille.*

§ 399. La cochenille, que, pendant longtemps, on a prise pour une graine, en raison de la forme sous laquelle elle se présente dans le commerce, est un insecte du genre des hémiptères de la famille des *Gallinsectes*, qui vit sur différentes espèces de

*cactus*, notamment sur le *Nopal*. Nous ne parlerons pas ici de la culture des plantes qui la nourrissent, ni de la manière dont elle est récoltée, tous ces détails étant exposés au long dans les divers traités d'histoire naturelle et dans des ouvrages spéciaux, tels que celui de Thierry de Menonville, *Annales de chimie*, t. X : nous nous bornerons à dire qu'à une époque déterminée, cet insecte, qui vit tantôt sur des plantes cultivées à son intention, tantôt sur des plantes sauvages, est étouffé dans l'eau bouillante, d'où on le retire pour le dessécher au soleil et le débarrasser des bourres de coton et des larves des mâles en le faisant passer au crible.

La cochenille récoltée sur des plantes cultivées porte le nom de *cochenille fine* (grana fina), ou de *cochenille mestèque*, de la province de Honduras (Mexique). Elle est en grains hémisphériques, convexe d'un côté, sur lequel on aperçoit des espèces de cannelures, concave de l'autre, avec des enfoncements plus ou moins profonds ; la surface convexe est luissante, d'un gris d'ardoise, quelquefois rougeâtre, avec reflets argentins ou soyeux ; cette cochenille exhale une odeur toute particulière due à l'acide gras (acide coccinique) qu'elle renferme.

La cochenille récoltée sur les plantes sauvages porte le nom de *cochenille sylvestre* (grana sylvestris) ; elle est également en grains hémisphériques, mais beaucoup plus petits que ceux de la cochenille fine. Ce qui l'en distingue surtout, c'est qu'elle est recouverte d'un duvet ou bourre d'apparence cotonneuse qui met l'insecte à l'abri de l'intempérie des saisons.

La cochenille s'est quelquefois vendue à des prix tellement élevés que les fraudeurs n'ont pas manqué d'exercer sur cette précieuse matière première une industrie dont plus d'un fabricant a été victime. On lui fait subir deux sortes d'altérations : tantôt on la mélange d'une pâte colorée qu'on moule de manière à imiter aussi exactement que possible la forme et les contours de l'insecte ; tantôt, et c'est la fraude la plus difficile à constater, on épuise plus ou moins la matière colorante de la

cochenille fine par l'eau aiguisée de vinaigre, et après avoir desséché avec soin les grains, pour leur conserver leur forme naturelle, on les recouvre artificiellement de ce duvet qui leur donne l'aspect jaspé, en les agitant dans une poussière de plâtre ou mieux encore de talc, au moment où ils touchent au terme de leur dessiccation, alors qu'ils conservent encore assez d'humidité pour s'approprier cette poussière. Cette cochenille, ainsi épuisée et préparée, est quelquefois livrée dans cet état au commerce; mais le plus souvent on la mélange à une certaine quantité de cochenille non altérée.

A l'effet de découvrir la première de ces fraudes, il suffit de faire tremper à froid la cochenille, soit dans l'eau ordinaire, soit dans l'eau alcoolisée, soit enfin dans un mélange d'alcool et d'éther, suivant la nature de la matière qui a servi de liant à la pâte, pour que celle-ci tombe en poudre et qu'il soit possible d'en constater l'origine. Pour connaître dans quel rapport la cochenille se trouve avec la matière étrangère qu'on y a mélangée, on fait tremper un nombre déterminé de ses grains dans le véhicule qui opère la désagrégation de la cochenille artificielle, puis, quand ils sont bien détrempés, on jette le tout sur un tamis à mailles assez larges pour laisser passer la poudre, mais en même temps assez serrées pour retenir l'insecte gonflé, et l'on compare alors le nombre de grains qui reste à celui que l'on a mis en expérience.

Quant à la seconde, elle s'exerce sur une grande échelle, et, sans s'en douter, les fabricants en sont souvent les causes involontaires. Ils épuisent, en effet, toute la cochenille dont ils se servent par l'eau bouillante seule ou aiguisée d'acide acétique, sans la réduire préalablement en poudre, et alors cette matière première, recueillie avec précaution et desséchée, arrive bientôt entre les mains des fraudeurs, qui, après l'avoir fait passer dans une solution concentrée de bois de Brésil, la mélangent avec une certaine quantité de cochenille naturelle. Une cochenille ainsi fraudée se reconnaît à plusieurs caractères. Les grains

sont plus ridés les uns que les autres; plongés dans l'eau, ils ne s'hydratent pas uniformément; et, d'une pesanteur spécifique différente, les uns surnagent tandis que les autres tombent au fond du liquide dans lequel on les plonge. Lorsqu'on agite les grains trempés, la poussière qui les recouvre artificiellement s'en détache, et l'on peut la recueillir au moyen d'un lavage par décantation, puis l'analyser et en reconnaître la nature.

Outre ces moyens de découvrir ces fraudes dans les cochenilles, il convient encore de doser la quantité de matière colorante qu'elles renferment. Berthollet appliquait à ce dosage le procédé § 377, et estimait la richesse d'une cochenille par la quantité de chlore nécessaire à la décoloration d'une solution titrée de cette matière. Par ce procédé il a trouvé que

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| La cochenille mestèque | contient | 18 | p. 0/0 de | matière colorante. |
| — sylvestre | — | 11 | — | — |
| — de St.-Domingue | — | 8 | — | — |

Un autre moyen de dosage a été proposé par un inconnu à la *Société industrielle de Mulhouse;* il est basé sur le pouvoir que possède une solution d'alun saturé de décolorer une solution de cochenille, en précipitant au moyen de sa base en excès toute la matière colorante tenue en dissolution. Voici comment on procède : on se procure une solution titrée de carmine, et une solution également titrée d'alun saturé par l'ammoniaque, (p. 154), puis, par des essais préliminaires, on établit le volume de la solution de carmine, qui exige, pour être décoloré, 100 centimètres cubes de la dissolution d'alun dite liqueur d'épreuve. Connaissant alors le rapport qui existe entre le poids de la carmine et celui de la dissolution d'alun employé, on a tous les éléments nécessaires pour procéder à un essai de cochenille. Supposons, en effet, que ces $100^{cc}$ d'alun aient décoloré $25^{cc}$ de dissolution de carmine, et que celle-ci renferme $0^{gr},1$ de carmine, on prend $0^{gr},1$ de cochenille qu'on fait cuire à

plusieurs reprises dans l'eau pour en extraire la matière colorante. Les eaux qui proviennent des décoctions et des lavages sont réduites par l'évaporation à un volume de 25 centimètres cubes; on verse ensuite peu à peu dans ce liquide, et de manière à le décolorer, le volume nécessaire de la liqueur titrée d'alun, et alors, s'il a fallu 15 divisions de cette dernière, on a la preuve qu'il y a 15 p. 0/0 de carmine dans la cochenille, puisqu'un poids de carmine égal à celui de la cochenille employée exige $100^{cc}$ de la liqueur d'épreuve. Mais nous devons ajouter que ce procédé ne donne de résultats certains qu'autant que la cochenille est pure; car si elle a été gonflée, par exemple, dans une décoction concentrée de bois de Brésil, la matière colorante étrangère étant aussi bien précipitée que celle de la cochenille elle-même, ce mode d'essai ne peut plus inspirer de confiance. C'est par ce motif, qu'il vaut mieux, dans tous les cas, avoir recours au procédé appliqué aux essais de garance, que nous avons décrit § 393, et qui est le plus sûr, surtout quand on opère simultanément sur des étoffes de laine et de coton, et qu'on s'est préalablement assuré que la cochenille n'est point accompagnée de brésiline. Pour reconnaître la présence de cette dernière, on verse de l'eau de chaux dans une solution étendue de cochenille. Si la cochenille est pure, cette solution se décolore; elle reste, au contraire colorée, si la cochenille renferme de la brésiline. Enfin, un morceau de calicot imprégné d'une décoction de cochenille et passé dans un bain de bi-chromate potassique chauffé à 55° ne prend qu'une faible nuance, tandis qu'imprégné d'une décoction de brésiline, il offre toujours, après le même traitement, une couleur intense et d'une assez grande stabilité.

La cochenille, cédant assez facilement à l'eau son principe colorant, est directement employée dans les fabriques à la préparation des décoctions ou extraits liquides dont nous aurons souvent à parler; ainsi, quand on lira dans nos formules ces expressions : *épuiser par l'eau* ou par *l'eau acidulée*, ou par

l'*ammoniaque*, tant de kil. de cochenille, pour les réduire à un volume de..., on devra comprendre qu'il s'agit de faire bouillir *dans l'eau*, *dans une eau acidulée* ou *dans l'ammoniaque*, le nombre de kilogrammes de cochenille indiqué, jusqu'à ce que cette substance ne cède plus rien au véhicule employé; puis, réunissant les décoctions et les eaux de lavage, de concentrer le tout, pour le réduire à une densité ou à un volume déterminé.

§ 400. On donne le nom de *cochenille ammoniacale en tablettes ou en pâte* à la matière colorante de la cochenille modifiée par l'ammoniaque, et qui produit des nuances tout-à-fait distinctes.

On obtient la cochenille ammoniacale en tablettes en introduisant dans un flacon bouché à l'émeri 10 kil. de cochenille *mestèque* moulue, sur lesquels on verse peu à peu, en remuant bien pour avoir une bouillie homogène, 30 kil. d'hydrate ammoniaque, § 94 (ammonique liquide). Le flacon étant soigneusement bouché, on laisse macérer le tout pendant un mois, puis on le verse dans une chaudière étamée où il est mélangé avec 4 kil. d'hydrate aluminique, § 150, et enfin évaporé à une chaleur douce à feu nu, jusqu'à ce que l'excès d'hydrate ammonique ait disparu. L'évaporation pourrait également avoir lieu au bain-marie ou à la vapeur; mais, dans ce cas, elle est un peu plus lente. Lorsqu'elle a été poussée assez loin, on retire la matière du feu, puis on l'étend sur une toile, et 15 ou 20 heures après, on la découpe *en tablettes* que l'on fait sécher.

La cochenille ammoniacale *en pâte* se prépare à peu près de la même manière : on prend 30 kil. de cochenille moulue qu'on met en digestion durant 7 à 8 jours dans 30 kil. d'hydrate ammonique, puis on réduit le tout par l'évaporation dans une chaudière étamée, à 20 kil.

La cochenille en pâte remplace souvent la cochenille en tablettes; mais elle doit être employée dans une plus forte proportion : il en faut environ un tiers en plus.

*Examen chimique de la cochenille.* L'analyse chimique de la cochenille a été faite, d'une part, par M. John, d'une autre, par MM. Pelletier et Caventou.

Le premier lui assigne la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Matière colorante rouge cramoisie . . . . . . | 50,00 |
| Gélatine . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 10,50 |
| Cire grasse. . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 10 |
| Parties de peau. . . . . . . . . . . . . . . . . | 14 |
| Mucilage gélatineux. . . . . . . . . . . . . . . | 14 |
| Phosphate et chlorure potassiques. . . . . } Phosphates calcique et ferrique. . . . . . } | 1,50 |
| | 100,00 |

En traitant par l'alcool faible la cochenille préalablement épuisée par l'éther concentré, § 349, et ainsi débarrassée de la graisse qu'elle renferme, MM. Pelletier et Caventou en ont retiré un principe immédiat colorant auquel ils ont donné le nom de *carmine* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. VIII, p. 250). Par des opérations que nous ne relaterons pas ici, ces chimistes se sont assurés que cette matière colorante est accompagnée :

1° D'une autre matière colorante à laquelle ils ont donné le nom de coccine,

2° De stéarine et d'oléine,

3° D'acide coccinique,

4° De phosphates calcique et potassique,

5° De carbonate calcique,

6° D'un sel organique à base potassique,

7° Enfin, de chlorure potassique.

Comme c'est à la carmine que la cochenille doit ses propriétés, nous entrerons dans quelques détails au sujet de cette matière colorante. M. Pelletier, qui en a fait l'analyse élémentaire, lui assigne la composition suivante :

Formule. . . . $C^{16}\ H^{26}\ N\ O$

Équivalent. . . 1550

La carmine se dissout très facilement dans l'eau, qu'elle colore fortement ; et quand elle est préparée par le procédé ci-dessus, sa solution rougit le papier de tournesol en raison de l'acide coccinique et de l'acide lactique qui l'accompagnent, et dont il est difficile de la débarrasser complétement. Elle est insoluble dans l'éther et dans les huiles essentielles et grasses; peu soluble dans l'alcool concentré, assez soluble, au contraire, dans l'alcool affaibli. Elle se comporte différemment au contact de l'air, suivant qu'elle est pure ou souillée des matières étrangères qui accompagnent la cochenille, et suivant aussi qu'elle est anhydre ou en dissolution dans l'eau. La carmine pure en dissolution se conserve assez bien au contact de l'air. Impure et sèche telle qu'elle existe dans la cochenille, elle ne subit aucune altération; car, d'après Hellot, une cochenille de 50 ans est aussi bonne pour la teinture qu'une cochenille fraîche. Impure telle que la fournit une décoction de cochenille, elle s'oxide à l'air, y devient insoluble et se précipite. Les expériences qui ont été faites jusqu'ici n'établissent pas si l'oxigène seul détermine cette oxidation, ou si l'ammoniaque répandue dans l'air y a une certaine part. Il serait intéressant de décider cette question; car il est prouvé que, sous la double influence de l'air et de l'ammoniaque, la carmine s'oxide rapidement et finit par s'altérer. C'est sans aucun doute pour prévenir cette oxidation que certains fabricants opèrent la décoction de la cochenille dans le vinaigre.

Une solution de carmine pure ne s'altère point au contact des acides ; mais, pour peu qu'elle soit accompagnée des matières gélatineuses qui se rencontrent dans une infusion de cochenille, elle se trouble en leur présence, et il se forme un dépôt floconneux de matière colorante en combinaison avec la substance animale. Ce phénomène est particulièrement produit par l'acide tannique (tannin), qui ne précipite pas une solution de carmine pure, mais qui donne lieu à un précipité floconneux et coloré dans une décoction de cochenille. John s'est servi de

ce fait pour démontrer qu'il y a avantage à employer une certaine quantité d'écorce astringente pour retirer de la cochenille les teintes les plus pures, et a fait voir en même temps l'utilité d'épuiser cette substance à froid, au lieu de la faire bouillir dans l'eau, ainsi que cela se pratique ordinairement.

A l'exception des acides borique et carbonique, tous les acides font virer une dissolution de carmine du rouge vif au rouge jaunâtre et même au jaune, mais sans l'altérer, puisqu'il suffit d'y ajouter une quantité équivalente de base pour rétablir la nuance primitive.

L'action des bases sur la carmine est très remarquable. Les oxides alcalins (potasse, soude et ammoniaque) la font passer au violet cramoisi, et d'après M. Chevreul, il n'y aurait aucune altération tant que ces corps seraient soustraits à l'action de l'air et ne seraient pas chauffés; mais nous ne pouvons, en ce qui touche l'action de l'ammoniaque, partager cette manière de voir, car les éléments de cette base deviennent partie constituante d'une nouvelle matière colorante dérivée, qui se comporte en teinture tout autrement que la carmine, et qui donne des couleurs d'application qu'il est impossible d'obtenir avec cette dernière, sans le concours de l'ammoniaque ou d'un composé ammoniacal. Les oxides barytique et strontique la font passer au violet foncé sans la précipiter. D'après Proust, *Journal de Physique*, t. LXIV, p. 152, la chaux précipiterait complétement la matière colorante de la cochenille en formant avec elle une laque sur laquelle l'alcool serait sans action, et qu'il suffirait de décomposer pour obtenir la matière colorante pure. Nous ne pouvons nous expliquer la différence qui existe entre ces résultats et ceux que nous avons obtenus, qu'en admettant que Proust a étudié l'action de la chaux sur des décoctions, tandis que nous avons opéré sur une infusion faite à froid. Les oxides plombique et stanneux décolorent facilement une solution de carmine en se combinant avec elle, et Proust prétend que ces combinaisons sont très favorables à l'isolement de

la matière colorante de la cochenille, attendu qu'il suffit de les décomposer sous l'influence de l'eau par un courant de sulfide hydrique, qui transforme les oxides stanneux et plombique en sulfures insolubles, pour avoir une dissolution de carmine pure.

L'hydrate aluminique a une tendance telle à s'unir à la carmine, qu'il ne faut qu'introduire une certaine quantité de cet hydrate dans un bain de cochenille, en agitant le tout, pour qu'il y ait sur-le-champ décoloration de la liqueur; la combinaison offre une belle couleur rouge, qu'elle conserve tant qu'on n'élève pas sa température; mais, si l'on vient à la chauffer, elle passe au cramoisi, puis au violet, et un fait digne de remarque, c'est que l'addition de quelques gouttes d'acide ou d'un sel aluminique (de l'alun, par exemple) accélère la production de cette couleur violette, tandis que les hydrates potassique, sodique ou ammonique, ou même les carbonates des mêmes bases, ajoutés en faible proportion, donnent de la stabilité à la couleur rouge que forme la carmine avec l'alumine (Chevreul). L'hydrate stannique exerce une action assez analogue à celle de l'alumine.

Une solution de carmine est très impressionnable aux dissolutions salines. Un grand nombre de sels en modifient la nuance sans y déterminer de précipité; d'autres, et particulièrement les acétates, se comportant comme de véritables bases, non seulement font virer la couleur, mais encore précipitent le plus souvent la matière colorante. Alors que les sels potassique, sodique et ammonique neutres font virer au violet la couleur de la carmine, les sels acides de ces mêmes bases la font passer à l'orangé ou à l'écarlate; pour obtenir ce résultat, on emploie particulièrement le bi-tartrate potassique. Les sels neutres à base barytique, strontique, calcique et ammonique ne font généralement que colorer en violet une dissolution de cochenille; il en est cependant qui, comme le sulfate calcique, sont décomposés par cette matière colorante, qui, s'emparant de la base, met l'acide sulfurique en liberté. Cette tendance de la carmine

à s'unir à la chaux donne une idée des fâcheux effets que peuvent produire dans la teinture les eaux chargées de certains sels calcaires.

Les sels aluminiques, alors même qu'ils sont acides, tendent à faire passer au cramoisi une solution de cochenille, mais sans la précipiter. Lorsque, comme l'alun cubique, ils sont saturés, il y a formation d'une laque. Les sels de zinc la font virer au lilas ou à la couleur fleur de pêcher, selon la nature de l'acide ; les sels de manganèse à l'orangé ou au rouge de garance, suivant la nature de l'acide et le degré d'oxidation de la base ; les sels ferriques au violet foncé et même au noir; les sels d'urane au vert gris ; les sels de cobalt au pourpre ou au violet ; les sels de nickel au lilas violet ; les sels de bismuth au lilas très vif ou au pourpre ; les sels d'étain au cramoisi, au carmin ou à l'écarlate, selon l'acide et le degré d'oxidation de la base ; les sels de plomb au violet, mais l'acétate précipite la matière colorante ; les sels de cuivre la font passer au violet, les sels de mercure au rouge. Ces deux dernières espèces de sels modifient, d'ailleurs, plus ou moins la matière colorante de la cochenille, ce qui arrive aussi avec toutes les dissolutions salines des oxides dont la réduction est facile.

Bien que la carmine soit du nombre des matières colorantes les plus intéressantes pour le fabricant, son histoire chimique est encore à faire. D'une part, en effet, nous ne connaissons point cette substance dans son état colorable, qui ne peut cependant être mis en doute; car, si l'on compare l'action réductrice d'une solution de cochenille à celle d'une solution de carmine, on voit que cette dernière fait tout au plus passer un sel ferrique au brun, tandis que la solution de cochenille qui la renferme à l'état colorable, s'oxidant aux dépens de la base de ce sel, se colore en violet foncé ; d'autre part, elle ne nous est qu'imparfaitement connue dans son état coloré (carmine), puisque la composition qu'on lui a assignée est telle qu'on n'est point sûr de sa pureté. Enfin, nous ignorons complétement quel est le

lien qui unit cette matière colorante avec la couleur *dérivée* qu'elle engendre dans la préparation de la *cochenille ammoniacale*. Est-ce le principe colorable ou le principe coloré qui, en contact avec l'ammoniaque, donne naissance à cette couleur si précieuse?

*Kermès, graine de kermès ou d'écarlate, vermillon végétal.*

§ 401. Le kermès est un insecte qui vit sur une espèce de petit chêne vert (*quercus coccifera*) qui croît dans les terres incultes des contrées méridionales de la France, en Égypte et dans les îles de l'Archipel. Les naturalistes en distinguent un grand nombre d'espèces; celle qui est employée en teinture est le *coccus ilicis*, que les anciens appelaient aussi *coccum squarlatinum*, *coccus baficus*, *coccus infectorius*, *granum tinctorium*.

Cet insecte, qui est récolté comme la cochenille, se présente à peu près avec la forme d'une boule dont on aurait retranché un segment; sa couleur est d'un rouge brun; il en est qui, écrasés sous le mortier, tombent en poudre (kermès d'Espagne), tandis que d'autres forment pâte (kermès de Provence).

M. Lassaigne a fait l'analyse du kermès et lui assigne la composition suivante :

Carmine,
Stéarine, } fusibles à 45° :
Oléine, }
Coccine,
Phosphates calcique, sodique et potassique;
Chlorures potassique et sodique,
Enfin, oxide ferrique

Le kermès renfermant la même matière colorante que la cochenille, dont nous venons de faire l'étude chimique, nous nous croyons dispensé d'en parler sous ce point de vue; nous ferons observer, toutefois, que, malgré l'analogie qui existe

entre le kermès et la cochenille, celle-ci se distingue toujours de celui-là en ce qu'elle produit à la teinture des teintes d'un rouge franc, tandis que le kermès ne donne que des rouges tirant sur le jaune, et renferme, d'ailleurs, beaucoup moins de principe colorant.

### *Laque lac et lac dye.*

§ 402. On récolte sur plusieurs arbres de l'Asie orientale, tels que le *croton bacciferum*, les *mimosa corinda* et *cinerea*, les *ficus indica* et *religiosa*, le *rhamnus jujuba*, etc., une résine qui porte le nom de résine laque dans le commerce, et dont on distingue plusieurs espèces la *laque en bâton*, la *laque en grains* et la *laque en écaille*. Cette espèce de résine doit sa couleur peu uniforme à la matière colorante d'un insecte qui vit sur les plantes mêmes où on la récolte, et qui a beaucoup d'analogie avec la cochenille (le *coccus lacca*). Anciennement ces laques, et particulièrement *la laque en bâton*, qui renferme le plus de matière colorante, étaient directement employées en teinture ; mais depuis la fin du siècle dernier, la compagnie des Indes orientales livre au commerce deux produits de fabrication connus sous les noms de *laque lac* et de *lac dye*.

On obtient ces deux produits, qui, d'après tout ce qui a été publié de leur préparation, semblent être de même nature, en traitant la *laque en bâton*, préalablement lavée dans deux fois son volume d'eau rendue légèrement alcaline, par le carbonate potassique ou sodique. Après une macération de 12 à 15 heures, on agite le tout de manière à établir entre les fragments de laque un frottement qui détache la matière colorante, puis, lorsque l'eau est suffisamment colorée, on la décante et on la filtre au travers d'un linge. On répète ce traitement jusqu'à ce que la presque totalité de la couleur ait été enlevée par l'eau alcaline ; réunissant alors les liqueurs qui proviennent des diverses macérations, on les sature par une certaine quantité d'alun, et il se forme un précipité d'alumine uni à la matière colorante et à une certaine quantité de résine.

On a fait subir à ce procédé une légère modification qui consiste à pulvériser la laque avant de la soumettre à l'action des alcalis.

La matière colorante qui résulte de ce mode de préparation ne peut être employée en teinture qu'autant qu'on l'a préalablement débarrassée de l'alumine avec laquelle elle est en combinaison, et surtout de la résine, qui rend sa fixation sur les tissus si difficile. Pour atteindre ce double but, on réduit la laque en poudre, on ajoute à 2 kilogrammes de cette poudre 4 kil. d'eau. et l'on remue et broie même le tout à la meule jusqu'à ce qu'on ait obtenu une bouillie bien homogène, dans laquelle on introduit peu à peu, et toujours en remuant, 1,5 kil. d'acide sulfurique concentré. On laisse macérer le tout pendant 12 heures, puis on l'étend de 25 litres d'eau bouillante qui dissolvent la matière colorante sans attaquer sensiblement la résine; on décante la liqueur après un certain temps de repos, on verse sur le marc une nouvelle quantité d'eau bouillante, et l'on procède ainsi jusqu'à ce que l'eau qu'on ajoute ne se colore plus. Alors les eaux chargées d'acide sulfurique et du principe colorant ayant été réunies et saturées par un poids de chaux égal aux 2/5 de celui de l'acide sulfurique employé, il y a production de sulfate calcique peu soluble qui se précipite, et l'alumine reste en dissolution. Ce procédé a été modifié par les teinturiers, qui se bornent à traiter la laque par la proportion d'acide sulfurique strictement nécessaire pour dissoudre la matière colorante, et à l'employer dans cet état. On pourrait purifier ces laques d'une tout autre manière, par exemple en dissolvant la résine qui accompagne la matière colorante et en laissant celle-ci pour résidu; l'éther, l'essence de térébenthine, les huiles essentielles qui dissolvent la résine sans attaquer sensiblement la matière colorante, pourraient être utilisés à cette fin.

Les laques lac et dye, de même que la cochenille et le kermès, renferment de la *carmine*, et c'est à ce principe colorant qu'elles doivent la propriété de teindre; elles remplacent la cochenille avec avantage dans la préparation de l'écarlate.

*Carthame.*

§ 403. Sous les noms de *carthame*, de *safran bâtard* ou de *safranum*, on vend dans le commerce les fleurs d'une plante flosculeuse (*carthamus tinctorius*) qui croît naturellement en Égypte, et qui est cultivée pour la teinture dans plusieurs contrées de l'Inde et de l'Europe. Cette fleur renferme deux matières colorantes, dont l'une, *jaune, est très soluble dans l'eau froide*, et l'autre, *rouge*, *insoluble ou peu soluble dans ce véhicule et les acides*, l'est beaucoup, au contraire, *dans les alcalis*, ce qui lui a valu le nom d'*acide carthamique*. On ignore si ces deux matières colorantes dérivent l'une de l'autre.

Suivant Dufour, qui a traité successivement le carthame par l'eau, par l'alcool et par l'eau alcaline, 1,000 parties de ces fleurs renferment, savoir :

| | | |
|---|---|---|
| 62 | part. d'eau qu'on leur enlève à la température de 15 ou 20°, plus | |
| 34 | parties de poussière et de débris de plantes | qu'on leur enlève par l'eau. |
| 35 | parties d'albumine végétale. . . . . . . . | |
| 244 | parties matière jaune (*a*) acide, mêlée de sulfates calcique et potassique . . . . . | |
| 42 | parties d'extractif . . . . . . . . . . . . . | |
| 9 | parties d'une espèce de cire, qu'on leur enlève par l'alcool froid. | |
| 24 | parties matière colorante jaune semblable à la précédente . . . . | qu'on leur enlève par une eau contenant 8 parties de carbonate sodique. |
| 5 | parties carthamine. . . . . . . . . . | |

Et en outre un résidu insoluble composé de

| | | |
|---|---|---|
| 496 | parties | ligneux. |
| 5 | — | alumine. |
| 2 | — | oxide ferrique. |
| 12 | — | sable. |

plus une perte de

7 parties.

Les propriétés différentes qui distinguent l'une de l'autre les

deux matières colorantes du carthame expliquent assez les traitements préalables qu'on fait subir à cette matière quand on veut l'employer en teinture ou en extraire l'acide carthamique (carthamine). Dans l'un et dans l'autre cas on commence par laver le carthame à l'eau. Des fabricants se bornent à l'humecter et à l'introduire dans un sac qu'ils exposent à l'eau courante ; mais cette manière d'opérer doit être rejetée, attendu que ce lavage ne peut se faire qu'inégalement, puisque, tandis que les parties intérieures sont à peine mouillées et purgées de la matière colorante jaune qu'on cherche à enlever, les parties extérieures ont souvent perdu une grande quantité d'acide carthamique, d'abord parce que ce corps n'est pas tout-à-fait insoluble, ensuite parce que les eaux, suivant qu'elles sont plus ou moins calcaires ou alcalines, peuvent en favoriser encore la dissolution. Pour que cette première opération soit bien faite et qu'il n'en résulte aucune perte de matière colorante rouge, on doit délayer le carthame dans une petite quantité d'eau acidulée d'acide acétique, d'acide nitrique faible ; quand les fleurs sont bien humectées, on les soumet à la presse ; le gâteau qu'on en retire est délayé dans une nouvelle quantité d'eau acidulée, on remet de nouveau en presse, et 2 ou 3 opérations de ce genre suffisent pour enlever la majeure partie de la matière colorante jaune. Lavé de la sorte, le carthame est mis en digestion à froid dans 10 fois son poids d'une eau dans laquelle on a préalablement dissous une partie de carbonate potassique ou sodique. Quand on fait usage du carbonate sodique, il faut veiller à ce qu'il ne renferme pas de sulfite sodique qui altérerait la matière colorante. Une fois que l'acide carthamique est dissous à la faveur du carbonate sodique, on jette le tout sur une toile au moyen de laquelle on exprime les fleurs de carthame, et la liqueur qui s'en écoule est employée en teinture, après avoir été saturée par un acide faible, tel que l'acide citrique (jus de citron). Comme l'acide carthamique, au moment où il est mis en liberté, se combine immédiatement au tissu en présence

duquel il se trouve, veut-on obtenir une matière colorante pure, on plonge des écheveaux de coton dans une dissolution de carthamate potassique ou sodique au moment où elle vient d'être saturée par l'acide citrique. Ces écheveaux, attirant à eux la matière colorante rose tenue en dissolution, se teignent en beau rose et même en rouge cerise, pendant que la matière colorante jaune reste dans le bain; on les lave bien, puis on les met infuser dans une solution étendue de carbonate potassique qui reprend au coton la matière colorante dont il était saturé, et il se forme une dissolution de carthamate potassique qu'on décompose de nouveau par l'acide citrique; mais alors cette fois on n'emploie plus le coton; l'acide carthamique, après avoir été quelques instants maintenu en suspension dans l'eau, à laquelle il donne d'abord une teinte rose foncée éclatante, finit par se déposer sous forme de lamelles qui, desséchées sur des assiettes et réfléchissant plusieurs rayons lumineux, ont l'aspect de paillettes miroitantes.

L'acide carthamique, qui est soluble dans l'alcool, donne, quand cette dissolution a lieu à froid, une couleur d'un beau rose, et, quand elle a lieu à chaud, une couleur orangée. Il se dissout moins facilement dans l'éther, et peut être considéré comme insoluble dans les huiles grasses et essentielles. Insoluble aussi dans les acides faibles, il se dissout très bien dans les oxides et dans les carbonates alcalins; mais quand ceux-ci sont caustiques et que, carbonatés, ils sont en dissolution concentrée, la matière colorante est fortement altérée. Elle ne l'est pas moins par l'acide sulfurique concentré.

Dans le travail que nous avons déjà cité, p. 393, on donne un procédé pour retirer du carthame un principe incolore qui serait la carthamine proprement dite, et qui, par la fixation d'une certaine quantité d'oxigène, engendrerait la carthaméine (acide carthamique). D'après l'auteur, on obtiendrait cette matière en ajoutant de l'hydrate plombique à une dissolution de carthamate sodique (nous nous demandons pourquoi il n'a

pas préféré l'acétate), et l'acide carthamique se porterait sur l'oxide plombique pour former du carthamate plombique. Après avoir recueilli celui-ci sur un filtre et l'avoir lavé avec soin, on le décomposerait par le sulfide hydrique, non seulement pour sulfurer l'oxide plombique, mais encore pour désoxider et ramener la carthaméine (acide carthamique) à l'état de carthamine qui resterait en dissolution, et que par une évaporation directe on obtiendrait en aiguilles blanches.

La composition de ces deux matières serait :

Pour la carthamine. . . $C^{26}$ $H^{18}$ $O^5$
Pour la carthaméine . . $C^{26}$ $H^{18}$ $O^7$

Mais, d'après les propriétés assignées à ces substances, il faut, ou qu'il y ait une erreur dans ce travail, ou que les matières qu'on y décrit ne soient pas celles que nous connaissons, ou enfin que l'on ait ignoré jusqu'en 1843 les propriétés de l'acide carthamique; car nous lisons à la page 48 de l'ouvrage cité que la carthamine, en présence des alcalis et de l'air, se colore subitement en jaune, puis en *rouge rose*, et plus loin, que l'ammoniaque colore plus difficilement en rouge la carthamine blanche que la potasse ou la *soude caustique*. Il nous semble que la matière colorante du carthame, du moins celle qui est connue des chimistes, donne toujours des dissolutions *jaunes-orangées* avec les carbonates alcalins, et *jaunes* avec les alcalis caustiques; il nous semble enfin que tous les fabricants sont d'accord avec les chimistes pour admettre qu'elle est toujours détruite par les *alcalis caustiques*.

### *Bois de campêche.*

§ 404. On retire le bois de campêche du tronc de l'hæmatoxylum campechianum, arbre qui appartient à la famille des légumineuses, et qui croît au Mexique et aux Antilles, d'où il nous arrive sous forme de bûches compactes et lourdes, d'un brun rougeâtre à l'extérieur et orangé à l'intérieur, exhalant

une odeur toute particulière qui ressemble assez à celle de la violette. Il est rare qu'il soit livré dans cet état au fabricant ; on le vend ordinairement en bûchettes ou en poudre, pour qu'il soit plus facile d'en extraire la matière colorante.

On doit toujours essayer le bois de campêche dans le double but de connaître la quantité de matière colorante qu'il renferme et de juger de la nuance qu'il donnera en teinture. Pour s'assurer qu'il n'a point été épuisé, ce qui arrive quelquefois, ou qu'il n'a point subi d'altération, on suit le procédé appliqué à l'essai des garances, § 393.

M. Chevreul a publié en 1810 une analyse du bois de campêche, qu'il a trouvé formé

De ligneux,
D'hématine ou matière colorante,
D'une matière particulière intimement unie à cette matière color.,
D'une substance azotée,
D'une huile volatile,
D'une matière résineuse,
D'acide acétique,
De chlorure potassique,
D'acétates potassique et calcique,
De sulfate potassique,
D'oxalate calcique,
D'oxides aluminique, ferrique et manganique.

Ce bois cède assez difficilement à l'eau son principe colorant ; 1 gramme de campêche réduit en poudre exige de 1 $\frac{1}{2}$ à 2 litres d'eau bouillante, selon la variété du bois, pour être complétement épuisé, et les eaux de lavage donnent $0^{gr.}$,25 à 0,30 d'extrait (Chevreul).

Pour la préparation des extraits de campêche secs ou mous qu'on trouve en si grande quantité dans le commerce, on épuise actuellement le campêche sur une très grande échelle ; ordinairement on le débite en copeaux menus ou en bûchettes perpendiculaires à l'axe du bois, que l'on fait passer sous une meule

ou entre deux cylindres pour les réduire en poudre grossière; on soumet cette poudre à l'action combinée de l'eau et de la vapeur, on exprime le tout, et la liqueur est évaporée à feu nu ou à la vapeur d'eau, soit dans le vide, soit à l'air, jusqu'à ce qu'elle ait atteint la consistance d'un sirop ou celle d'un extrait sec, selon l'état dans lequel on veut livrer ces préparations au commerce.

§ 405. On fait quelquefois préalablement subir au campêche que l'on destine à la teinture le traitement suivant, qui a pour objet d'augmenter son pouvoir colorant et surtout de modifier les substances qui accompagnent l'hématine, de manière que celle-ci se porte le moins possible sur les parties blanches réservées du tissu.

Sur le plancher dallé d'une chambre susceptible de recevoir un grand courant d'air, on étend une couche de campêche en poudre de quelques centimètres d'épaisseur et de 3 à 4 mètres carrés environ de surface; on humecte uniformément cette couche au moyen d'un arrosoir plein d'eau et muni d'une pomette, puis on la recouvre d'une seconde couche, de même épaisseur, qui, à son tour, est humectée et recouverte d'une troisième couche; on continue à opérer de la sorte jusqu'à ce que toutes les couches superposées atteignent ensemble la hauteur de 1 mètre à $1^{m},5$. La température résultant de la fermentation qui s'établit alors s'élèverait bientôt au point de détruire en grande partie la matière colorante du campêche, si l'on ne se hâtait d'établir un fort courant d'air, ou de déplacer cette poudre pour en former un nouveau tas et en rendre ainsi le traitement plus uniforme. Pour 100 kil. de bois de campêche, on emploie environ 100 kil. d'eau, et la durée de l'opération est de 3 à 4 semaines. Le campêche ainsi préparé peut se conserver sans s'altérer pendant plusieurs années, pourvu que de temps en temps on le change de place; dans cet état il affecte une couleur rouge de sang. Malgré toute l'eau qu'il renferme et qu'on estime à 50 p. 0/0, il a une force colorante qui est à celle du campêche non préparé et sec : : 10 : 16.

§ 406. *Examen chimique*. En traitant par l'alcool ou par l'éther un extrait aqueux de campêche, M. Chevreul en a retiré un principe colorant auquel il a donné le nom d'hématine. Cette substance est saline et peut affecter une forme régulière; ses cristaux sont d'un gris rosé, à reflets métalliques; elle se dissout sans éprouver d'altération dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther sulfurique. En contact avec les acides sulfurique, phosphorique, arsénique, oxalique, citrique, tartrique, avec le chloride hydrique, étendus d'eau, avec tous les acides faibles, l'hématine passe au jaune, tandis que les mêmes acides concentrés et employés en excès font virer une dissolution d'hématine au jaune orangé ou au rouge. Les acides sulfureux et carbonique, quel que soit leur degré de concentration, la font toujours jaunir. L'hématine s'altère ou se modifie plus ou moins, en présence d'un acide qui peut lui céder de l'oxigène, elle est détruite à chaud par les acides nitrique, sulfurique, concentrés; elle est oxidée par les acides chromique, manganique, ferrique, qu'ils soient libres ou à l'état de bi-sels. L'action particulière qu'exerce sur elle l'acide chromique, § 358, est mise à profit pour produire sur calicot un noir dit *au campêche* très solide.

Les oxides potassique, sodique et ammonique se combinent très bien à l'hématine, pourvu que l'on opère à l'abri du contact de l'air. Les combinaisons solubles qui en résultent sont bleues. Les autres oxides alcalins, tels que les oxides barytique, strontique et calcique forment avec elle des combinaisons insolubles. Il en est de même de tous les oxides métalliques hydratés; mais l'hydrate stanneux a cela de particulier qu'il se comporte avec cette matière colorante à la manière des bases les plus puissantes, tandis que l'hydrate stannique, en réagissant sur elle à la manière des acides les plus énergiques, la fait virer au rouge.

En contact avec l'hématine, les sels ne se comportent pas de la même manière; les uns, tels que les sulfates, les nitrates potassique, sodique, etc., lorsqu'ils sont bien purifiés, n'exer-

cent aucune action sur elle; d'autres agissant sur l'hématine, comme les alcalis faibles, en font passer sa nuance au rouge violacé : ce sont les sels neutres formés par l'union des acides qui ont pris naissance directement, avec les oxides potassique, sodique et ammonique ; d'autres, se comportant à la manière des acides faibles, la font passer au jaune : ce sont la plupart des bi-sels, et ceux qui résultent de l'union des bases faibles avec des acides qui ont pris naissance indirectement, les sulfates, les nitrates, les chlorures aluminique, glucinique, uranique et chromique; enfin, il en est qui, réagissant sur les dissolutions d'hématine par leur base ou par leur acide, y déterminent des précipités. On peut attribuer à deux causes l'action qu'exercent dans ce cas les bases : à la tendance qu'elles ont à s'unir à la matière colorante en abandonnant leur acide, comme on le remarque particulièrement dans les sulfates magnésique et calcique, dans les chlorures des mêmes bases, et surtout dans les acétates barytique, strontique, calcique et plombique; ou à l'altération mutuelle qui a lieu entre l'oxigène de l'oxide et l'hydrogène de la matière colorante, § 358. Ainsi les sels dont la base est d'une réduction facile, comme les sels argentiques, auriques, etc., que cette réduction soit totale ou partielle, oxident toujours la matière colorante et la précipitent ; il en est de même des sels dont les acides ont pris naissance indirectement et qui peuvent jouer le rôle d'agents oxidants.

Tous ces caractères que nous venons de retracer ont été assignés par M. Chevreul à une solution de campêche qui n'était évidemment qu'un mélange de principes colorable et coloré. Les expériences de M. Erdmann (1) ne laissent aucun doute à cet égard, puisqu'il a retiré d'une solution toute semblable une substance, l'*hématoxyline*, qui n'est point, dit-il, une matière colorante, mais un principe qui, comme la lecanorine, l'orcine et la phlorizine, peut le devenir sous l'influence simultanée des

---

(1) *Revue scientifique*, t. X, p. 340.

bases fortes (des alcalis) et de l'oxigène atmosphérique. Selon ce chimiste, une oxidation peu prononcée de l'*hématoxyline* donnerait naissance à des produits bleus ou rouges, une oxidation plus avancée à une substance brune, soluble dans l'eau, ayant de l'analogie avec quelques matières ulmiques. (Voyez dans les *Traités de Chimie* les acides *ulmique*, *azulmique* et l'*ulmine*.)

Ces modifications que subit le principe colorable du campêche sous l'influence de l'air et des bases nous semblent justifier la fermentation que certains fabricants font subir au campêche.

Le principe colorable du campêche, l'*hématine* (Chevreul), *hématoxyline* (Erdmann), cristallise en prismes rectangulaires à 4 pans, dont les arêtes latérales sont régulièrement tronquées et terminées par des faces symétriques. Il n'est pas rare de trouver cette matière cristallisée dans les tonneaux d'extrait de campêche. Sa saveur, qui est douce, n'est ni astringente ni amère, mais elle a quelque chose de sauvage qui ne permet pas qu'on la confonde avec les autres matières sucrées; elle se dissout lentement dans l'eau froide et très promptement dans l'eau bouillante, à laquelle elle donne une teinte paille claire ou jaune. La plus petite quantité d'ammoniaque suffit pour donner à sa solution une couleur rouge-jaunâtre; c'est au point que M. Erdmann considère une solution d'hématoxyline comme le réactif le plus fidèle pour déceler la présence de l'ammoniaque dans l'air. Ce principe colorant soluble dans l'éther sulfurique, l'est plus encore dans l'alcool. Exposé à la lumière solaire, il se colore en rouge-brunâtre, et le même phénomène s'observe dans le vide et dans l'air, sans que sa composition paraisse varier; soumis à l'action de la chaleur, il se décompose sans donner de produits volatils, et chauffé à 100° ou à 120°, il abandonne 16 p. 0/0 d'eau de cristallisation. D'après M. Erdmann,

La composition de l'hématoxyline anhydre $= C^{40} H^{34} O^{15}$
Et son équivalent. . . . . . . . . . . . . $= 4712,46$

Voici les caractères chimiques qu'il lui assigne : elle se dissout dans l'acide sulfurique faible, qu'elle colore en rouge clair, et dans le même acide concentré, qu'elle colore en jaune-brun, sans éprouver elle-même d'altération si le contact a lieu à froid; à chaud, elle est détruite par cet agent, et se transforme en une substance noire soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'acide sulfurique étendu. Elle se dissout aussi dans l'acide nitrique très étendu, ainsi que dans le chloride hydrique, sans être altérée, en les colorant en pourpre. L'acide nitrique concentré l'attaque fortement, même à froid, et il y a production d'acide oxalique. Elle est détruite par l'acide chromique, qui produit avec elle une vive effervescence due au dégagement de l'acide carbonique, en même temps que la liqueur qui reste, et dans laquelle M. Erdmann n'a plus retrouvé d'hématine, se colore en brun. Avec la solution de colle de poisson, elle donne un léger précipité qui disparaît lorsqu'on chauffe cette solution, et qui reparaît par son refroidissement.

Ce qui distingue particulièrement la substance étudiée par M. Erdmann de celle qu'a obtenue M. Chevreul, c'est qu'en contact avec la baryte et à l'abri de l'air, elle donne un précipité incolore qui, au contact de l'air, passe au bleu, et de cette nuance au rouge, absolument comme l'acide gallique § 291. Quoiqu'avec une solution d'oxide potassique M. Erdmann n'ait pu obtenir de combinaisons d'hématine incolore, il pense qu'il ne serait pas impossible d'arriver à ce résultat en prenant les précautions convenables.

Les acétates plombique et tri-plombique troublent une solution d'hématoxyline en y produisant un précipité parfaitement blanc, mais qui, exposé à l'air, absorbe bientôt de l'oxigène et se colore en bleu. Le chlorure stannique y détermine un précipité rose qui ne s'altère plus. Une dissolution de sulfate cuivrique, et surtout une dissolution d'acétate de même base, la troublent également. Il y a alors formation d'un précipité gris qui se colore rapidement en bleu foncé avec reflets cuivrés, et

l'oxidation se faisant aux dépens de l'oxigène de l'oxide cuivrique, il y a du cuivre ou de l'oxide cuivreux qui devient partie constituante du précipité. La solution d'hématoxyline réduit plus ou moins parfaitement les sels auriques, argentiques et mercuriques.

Quant à l'action toute spéciale qu'exerce l'ammoniaque avec le concours de l'air sur l'hématoxyline, M. Erdmann s'est assuré que ce principe colorable peut se dissoudre dans l'ammoniaque liquide et en être retiré sans avoir éprouvé d'altération, pourvu qu'on opère à l'abri du contact de l'air; qu'au contraire, sous l'influence de ce milieu la solution par suite d'une absorption d'oxigène se colore en rouge d'abord, puis en rouge noirâtre. Si on l'évapore alors et qu'on la concentre avec précaution, on obtient par le refroidissement des cristaux granuleux d'un noir violacé, qui se dissolvent dans l'eau et la teignent en pourpre intense. Cette dissolution renferme un véritable sel ammoniacal (l'*hématéate ammonique*), car l'acide acétique qu'on y ajoute s'empare de l'ammoniaque, et précipite une substance qui ressemble assez, par son aspect et sa couleur, à l'hydrate ferrique. C'est à ce produit que M. Erdmann a donné le nom d'hématéine, par suite de l'analogie qui existe entre sa formation et celle de l'orcéine et de la phlorizéine, mais qui ne s'étend pas à sa composition, puisque l'oxigène seul intervient, et que les deux tiers de ce gaz font disparaître, sous forme d'eau, le double de leur volume d'hydrogène ainsi que cela résulte de l'équation :



$$C^{40} H^{34} O^{15} + O^{3} = C^{40} H^{30} O^{16} + H^{4} O^{2}$$

Voici quelles sont les propriétés assignées à l'hématéine : récemment précipitée, elle peut, jusqu'à un certain point, se confondre avec l'hydrate ferrique; mais par la dessiccation elle prend, avec un beau reflet métallique, la couleur vert foncé ou rouge, selon qu'elle est plus ou moins compacte. Soluble dans l'eau froide, et à plus forte raison dans l'eau bouillante,

elle ne se dépose pas par le refroidissement; soluble aussi dans l'alcool et dans l'éther, moins cependant que dans l'eau, elle l'est encore dans la potasse, à laquelle elle donne une couleur bleue qui se change à l'air en rouge-brun. Sa solution dans l'ammoniaque, qui est de couleur pourpre, devient brune à l'air; les acides la jaunissent; combinée à l'eau à l'état d'hémathéate ammonique, elle donne un précipité violet avec les sels zinciques, les sels bismuthiques, le chlorure stanneux et les sels ferreux, noir-bleu tirant au violet avec les sels cuivriques, et noir avec les sels ferriques. Enfin M. Erdmann confirme l'observation qu'a faite M. Chevreul, § 361, en étudiant cette substance, savoir, que le sulfide hydrique ne la réduit pas, mais se combine simplement avec elle en la faisant changer de nuance.

On ne saurait douter, d'après tout ce qui a été dit, que le campêche préparé ne renferme plus d'hématéine que celui qui n'a pas éprouvé de fermentation, et que l'on peut toujours accélérer celle-ci par l'addition d'une certaine quantité d'ammoniaque ou d'urine qui, en se putréfiant, fournira cette base; mais, d'autre part, on sait aussi que pour certains genres d'impression une infusion de campêche récente convient mieux qu'une infusion ancienne, et qu'un extrait évaporé dans le vide est préférable à celui qui l'a été à l'air libre; il y aurait donc, au point de vue des applications de cette riche matière colorante, une question fort importante à résoudre, celle de savoir lequel du principe *colorable* ou du principe *coloré* du campêche, est plus favorable à la formation des couleurs qui ont pour base cette matière colorante.

### *Bois de Brésil.*

§ 407. Sous le nom générique de bois de Brésil on comprend plusieurs espèces de plantes ligneuses du genre *Cæsalpina*, Linn., qui toutes renferment un principe colorant appelé *Brésiline* par M. Chevreul. Ces bois, depuis fort longtemps employés dans l'Inde, étaient déjà introduits en Europe avant

la découverte de l'Amérique. Ils ne sont pas également estimés; l'ordre dans lequel on les classe est le suivant :

1° Le *Cæsalpina crista*, qui croît à la Jamaïque et au Brésil. Il est connu sous le nom de Fernambouc; il est très dur et compacte; sa densité est telle qu'il tombe au fond de l'eau. Il est jaune à l'intérieur et rouge dans les parties qui reçoivent le contact de l'air; toutefois cette couleur rouge disparaît à la longue au contact prolongé de l'air et du soleil.

2° Le *Cæsalpina sappan*, qui croît au Japon, connu dans le commerce sous les noms de bois du Japon et de bois de Sappan, gros et petit. Il ressemble au premier par plusieurs caractères, et notamment par la quantité et la qualité de la matière colorante qu'il renferme.

3° Le *Cæsalpina echinata* est connu dans le commerce sous le nom de bois de Nicaragua, de Saint-Marthe et de Lima.

4° Enfin le *Cæsalpina vesicaria*, qui est le moins estimé.

Tout ce que nous avons dit de l'état dans lequel nous arrive le bois de campêche, des opérations qu'on lui fait subir pour le livrer au commerce sous forme d'extrait, et des moyens d'en évaluer la richesse colorante, peut s'appliquer aux différents bois *dits de Brésil;* nous nous bornerons donc à exposer brièvement les caractères particuliers qui les distinguent.

La couleur des bois de Brésil est toujours moins foncée que celle des bois de campêche; et ce qui les différencie surtout, c'est qu'une infusion aqueuse de bois de Brésil, au lieu de précipiter en bleu, comme une solution de campêche, par les oxides calcique et barytique, par le chlorure stanneux et par l'acétate plombique, précipite en rouge cramoisi. La matière colorante que renferment tous ces bois est plus ou moins accompagnée de matières astringentes, ce qui fait qu'elle n'est ni également pure ni également éclatante. Le peu de cas que l'on fait du brésillet doit surtout être attribué à ce qu'il est souillé d'une substance de cette espèce, de couleur brune, dont cependant Dingler prétend qu'il est facile de le débarrasser, en

ajoutant à froid, à une décoction de ce bois, un poids de lait écrémé égal à la moitié de celui du bois qu'on a épuisé par l'eau bouillante. La matière caséeuse du lait précipite la solution brune astringente, et la liqueur qui reste, du rouge le plus pur, peut être employée pour la teinture ou directement pour l'impression.

Le bois de Brésil cède facilement à l'eau bouillante toute sa matière colorante, mélangée, à la vérité, aux matières astringentes et aux sels solubles, tels que les acétates potassique et calcique, qu'il renferme. Quand aux traitements à l'eau chaude on en fait succéder à l'eau alcaline, il se dissout une substance de matière résineuse qui peut recevoir quelques applications. L'alcool et l'éther dissolvent aussi cette matière colorante; c'est même à l'aide de ce véhicule que M. Chevreul a retiré la *brésiline*. Les acides agissent sur cette substance comme sur celle du campêche, à l'intensité près de la nuance que l'on obtient. Le sulfide hydrique se combine avec elle; l'acide chromique l'oxide, et forme en réagissant sur cette matière colorante un composé coloré dans lequel elle est oxidée et a contracté beaucoup plus de stabilité qu'à l'état de liberté. Les bases salifiables alcalines forment aussi avec elle des combinaisons d'un pourpre violet et qui sont solubles; les oxides alcalins et plombliques en forment du même genre, mais qui sont insolubles. Quant à l'hydrate aluminique, il décolore facilement une solution de brésiline, en donnant naissance à une laque dont la nuance est intermédiaire entre celles qu'on obtient par les alcalis et les acides les plus puissants.

Une infusion de bois de Brésil, conservée en contact avec l'air, ne tarde pas à se couvrir d'une pellicule irisée qui augmente par l'évaporation, et réduit les sels dont les bases sont d'une réduction facile, tels que les sels argentiques et auriques. Tout porte donc à faire penser qu'il en est de cette matière colorante comme de celle du campêche, et qu'elle existe dans le bois en partie *colorée* et en partie *colorable*. L'expérience a

démontré que dans certains cas il y a beaucoup plus d'avantage à employer une solution de ce genre quand elle est vieille que quand elle est récente. Est-ce que dans cette circonstance elle se dépouille de la matière astringente qui l'accompagne? Ou bien son état d'oxidation change-t-il? Fixe-t-elle une certaine quantité de l'oxigène de l'air? Se développe-t-il une fermentation muqueuse qui aurait pour effet de la désoxider ou de l'hydrogéner, de la décolorer, en un mot, comme on y parvient si facilement par l'hydrogène naissant? Ce sont autant de questions qu'il reste à résoudre, car jusqu'à présent aucune expérience n'a été publiée sur ce sujet.

*Appendice.*

§ 408. *Barwood et Camwood.* Depuis quelques années, dit M. Graham, les teinturiers anglais ont substitué au bois de Brésil un bois qu'ils appellent *Barwood* ou *Camwood*, du nom des localités d'où on le retire. Il paraît être préféré par certains fabricants au bois de Brésil, comme étant plus riche en matière colorante, comme ayant une couleur moins sensible à l'action des alcalis, enfin comme donnant des couleurs plus sosolides et plus vives en raison de la matière colorante jaune qu'il renferme. (Voyez pour plus de détails sur ce bois et sa matière colorante l'extrait d'un travail inédit qui se trouve dans la *Revue scientifique*, n° 49, 1844, et aussi *Journal de Pharmacie*. 1827.)

*Bois jaune.*

§ 409. Le bois jaune qui se vend dans le commerce est le tronc d'un arbre connu aujourd'hui sous le nom de Murier des teinturiers (*morus tinctoria*), et anciennement sous celui de vieux Fustic des Anglais. Il nous vient du Brésil et des Antilles, ce qui lui a aussi valu le nom de *bois de Cuba*. Ce bois doit être

en grosses bûches compactes de couleur jaune sans mélange de rouge; l'intérieur renferme fort souvent une substance cristalline jaune, ou d'un blanc tirant sur la couleur chair, qui constitue, d'après M. Chevreul, le principe colorant même de ce bois. Ce chimiste, par un traitement convenable à l'alcool et à l'éther, est parvenu à isoler ce principe sous deux états, l'*état incolore* et l'*état coloré*. Dans le premier, il l'appelle *morin blanc;* dans le second, *morin jaune;* on peut encore admettre qu'il existe sous un troisième état, qui serait celui du *morin rouge*. Il a démontré, en outre, que ce principe est accompagné d'une espèce particulière de tannin, ou qu'il en joue lui-même le rôle.

La décoction d'une partie de ce bois dans 10 parties d'eau est d'un jaune orangé vif, et conserve toute sa transparence tant qu'elle est chaude; mais elle se trouble en se refroidissant et laisse déposer une certaine quantité de *morin*. Une semblable décoction est inodore, d'une saveur amère et légèrement astringente; elle précipite abondamment, par la colle de poisson, en flocons d'un jaune orangé une combinaison de tannin, de matière colorante et de colle. Le chlorure barytique et le nitrate argentique y déterminent des flocons jaunes, peu solubles dans l'acide nitrique, mais dont la teinte jaune vire au roux, quand ces flocons sont dus au second de ces réactifs. Les oxides potassique, sodique et ammonique ne troublent pas cette décoction, mais ils la font passer au rouge orangé brun-verdâtre; il en est de même des oxides barytique, strontique et calcique qui, de plus, ont la propriété d'éclaircir une telle décoction; elle précipite en jaune serin par l'alun. Le chlorure stanneux et l'acétate plombique y forment des précipités jaunes et jaunes orangés; l'acétate cuivrique la trouble aussi, mais la couleur jaune du précipité qu'il y détermine variant avec la température, vire plus ou moins au brun. Les sels ferriques, tels que le chlorure, le sulfate, l'acétate, le tartrate, surtout ce der-

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. IX, p. 330.

nier, colorent fortement cette décoction en brun olivâtre ; il y a même formation d'un précipité noir ; dans cette circonstance une partie de l'oxide ferrique est réduit et passe à l'état d'oxide ferreux. Le bi-chromate potassique fait naître un précipité formé d'un composé oxidé du chrome, inférieur à l'acide chromique, et de matière colorante oxidée ; mais la quantité et la nuance de ce précipité varient avec l'état de concentration du bi-chromate et avec la température à laquelle on le fait agir. L'acide sulfurique concentré y produit des flocons orangés solubles dans un excès de ce même acide, mais insolubles dans cet acide étendu ; l'acide nitrique du commerce des flocons d'un roux tendre qui se forment par un excès de cet acide, mais qui s'y dissolvent difficilement. L'acide acétique, loin de précipiter cette matière colorante, en favorise la dissolution.

Pour faire comprendre tout l'intérêt qui s'attache à cette substance tinctoriale, il convient de mettre en opposition les caractères qui lui sont propres sous ses deux états.

Tandis que le *morin blanc* agit à peine sur une solution de colle de poisson ou de gélatine, le *morin jaune* la trouble franchement. La solution de *morin jaune* se colore en très *beau jaune*, sans se troubler, par les oxides potassique, sodique, ammonique, barytique et strontique, et dans les mêmes circonstances le *morin blanc* devient d'un jaune plus foncé. Une solution d'acétate cuivrique n'est point troublée immédiatement par le *morin jaune*, tandis qu'elle l'est par le *morin blanc*. Une solution de sulfate ferrique fait passer la nuance d'une solution de *morin jaune* au vert *dragon*, et le même sel fait passer au rouge-grenat la solution de *morin blanc*. L'acide sulfurique concentré exalte la couleur du *morin jaune* qu'il fait passer au jaune brillant, tandis que ce même acide fait virer au jaune-roux la solution de *morin blanc*. Un fait surtout digne de remarque, et qui a particulièrement fixé l'attention de M. Chevreul, c'est qu'en soumettant à la distillation ces *deux morins*, ils se subliment l'un et l'autre en conservant leurs ca-

ractères distinctifs, savoir, le *morin blanc*, celui de colorer en grenat les sels ferriques, le *morin jaune*, celui de les colorer en vert.

Enfin, M. Chevreul a constaté que le *morin jaune*, attirant l'oxigène de l'air, se transforme en cette matière colorante rouge que l'on rencontre cristallisée dans l'intérieur du bois jaune. Nous ignorons quels liens unissent les trois principes colorants ordinairement retirés de ce bois; mais nous avons tout lieu d'espérer que cette question ne tardera pas à être résolue à la satisfaction de tous les chimistes, puisque M. Chevreul en fait en ce moment un objet d'étude.

Nous ne connaissons rien de la composition de ces divers morins; mais comme ils sont peu solubles dans l'eau, très solubles, au contraire, dans l'alcool et surtout dans l'éther, il est facile de préjuger qu'ils contiennent dans leurs molécules un grand nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène.

*Quercitron.*

§ 410. Sous le nom de quercitron on vend dans le commerce, depuis cinquante ans environ, l'écorce du *quercus tinctoria*, arbre de la famille des amentacées, dont deux variétés, le *quercus nigra digitata* et le *quercus nigra trifida*, sont surtout recherchées. C'est à Bancroof que l'on doit la connaissance des applications dont cette précieuse écorce est susceptible : aussi le parlement anglais lui accorda-t-il, par une loi, le privilége exclusif de préparer et de vendre cette matière première pendant un certain nombre d'années.

Cette écorce se compose de trois parties distinctes : 1° l'épiderme, qui doit sa couleur noire à l'infiltration de la sève au travers de ses pores où elle s'est oxidée, et qui, ne renfermant qu'une petite quantité de matière colorante altérée, en est soigneusement enlevée; 2° un tissu cellulaire proprement dit, où réside principalement la matière colorante; 3° l'aubier.

Le quercitron est toujours vendu en poudre; et comme sous

cette forme il est sujet à être sophistiqué, il est nécessaire d'en constater la pureté. Un essai fait à la manière de ceux que nous avons décrits pour les garances § 393, peut déjà fixer le fabricant sur la valeur et la qualité d'un quercitron, mais il lui importe en outre de s'assurer de quelques caractères qui appartiennent exclusivement aux décoctions de cette écorce.

En faisant bouillir pendant 15 minutes une partie de quercitron dans 10 parties d'eau, on obtient par une filtration faite à chaud une liqueur d'un jaune orangé brun qui ne se trouble pas par le refroidissement, mais qui, après quelques jours de repos, laisse déposer une substance cristalline à laquelle M. Chevreul a donné le nom de *quercitrin*.

Une semblable décoction faite avec 5 parties d'eau seulement se trouble par le refroidissement et laisse aussi déposer du *quercitrin;* à la longue se colorant fortement en brun rouge, elle finit par se prendre en une masse qui ressemble à un caillot de sang (Chevreul).

La liqueur produite par cette décoction a une odeur assez analogue à celle de l'écorce de chêne; la saveur en est amère et astringente; elle rougit le papier de tournesol et précipite une solution de colle de poisson. Les oxides potassique, sodique, ammonique, barytique, strontique et calcique rendent sa nuance plus foncée, les trois derniers en y déterminant d'abondants précipités floconneux d'un jaune roux. Cette réaction distingue essentiellement le quercitron du bois jaune, dont la solution dans les mêmes circonstances ne se trouble pas. Le chlorure barytique, le nitrate argentique et l'oxalate ammonique y déterminent aussi des précipités, le premier, de matière colorante, d'oxide barytique et d'une faible proportion de sulfate barytique; le second, de quercitrate argentique avec traces de chlorure, et le troisième d'oxalate calcique.

Une solution d'alun versée dans une décoction de quercitron n'y produit qu'un léger précipité d'un jaune sale, et par ce caractère encore le quercitron s'éloigne du bois jaune, dont la dé-

coction précipite abondamment par l'alun. Le chlorure stanneux acide y détermine un précipité roux, l'acétate plombique d'abondants flocons d'un jaune roux, l'acétate cuivrique un précipité légèrement floconneux qui, selon la température à laquelle il est produit, vire plus ou moins au jaune verdâtre foncé ; le sulfate et le chlorure ferriques colorent fortement cette décoction en un vert dont la teinte varie suivant les proportions respectives des liquides qui sont mis en contact. Dans ce cas, ainsi que nous nous en sommes assuré, l'oxide ferrique est en partie réduit et passe à l'état d'oxide ferreux. Les acides un peu puissants, tels que les acides sulfurique, arsénique, phosphorique, oxalique et nitrique étendus, produisent généralement dans cette décoction des précipités qui quelquefois se redissolvent dans un excès d'acide : ainsi, par exemple, l'acide nitrique ajouté en excès fait disparaître le précipité auquel il avait donné lieu, et la liqueur contracte alors une belle couleur orangée foncée due sans doute à l'oxidation de la matière colorante. L'acide acétique, loin de précipiter une telle décoction, la rend au contraire plus transparente. Enfin, ce qui caractérise encore mieux la matière colorante du quercitron, c'est que les sels de chaux sont décomposés par elle et donnent naissance à de véritables laques.

Le *quercitrin* que M. Chevreul a retiré d'une infusion ou d'une décoction concentrée de quercitron, possède à peu près tous les caractères que nous venons d'assigner à cette décoction.

M. Bolley, qui a publié, il y a quelques années, un travail sur ce principe colorant (1), a trouvé, ainsi qu'on pouvait déjà le déduire des expériences de M. Chevreul, qu'il se comporte comme un véritable acide dont la composition serait

$C^{16}\ H^{18}\ O^{10}$ quand il est hydraté, et
$C^{16}\ H^{16}\ O^{9}$ quand il est uni à l'oxide plombique,

en sorte que son équivalent serait égal à 2199,0.

(1) *Annalen der Pharmacie*, t. XXXVII, p. 100.

Voici comment M. Bolley a obtenu l'*acide quercitrique*. Dans un appareil à déplacement, p. 254, il a traité par l'alcool et jusqu'à épuisement, du quercitron pulvérisé, en employant environ 6 parties d'alcool pour une partie de cette écorce. Après avoir introduit dans la solution alcoolique des fragments de vessie de bœuf, qu'on peut toujours remplacer par de la peau gonflée ou par de la colle de poisson, pour lui enlever le tannin qu'elle renfermait, il a soumis cette solution à la distillation dans le but d'en retirer l'alcool. Durant cette distillation il se sépare des gouttelettes résineuses qu'on isole au moyen du papier buvard, et il se forme en même temps des croûtes cristallines qu'on lave à l'eau et qu'on met redissoudre dans un alcool étendu pour les faire cristalliser de nouveau.

D'après M. Bolley, cet acide, chauffé à l'abri du contact de l'air, se volatiliserait sans éprouver d'altération; 400 parties d'eau et seulement 4 à 5 parties d'alcool anhydre suffiraient pour en opérer la dissolution; il s'oxiderait par les oxidants énergiques, et combiné aux bases, formerait des sels que décomposerait l'évaporation; l'acide se dégageant dans ce cas laisserait ces bases pour résidu. Cette particularité doit surtout être prise en considération dans la teinture au quercitron. Enfin, comme les agents puissamment réducteurs, il jouirait de la propriété de réduire les sels argentiques, auriques, etc.

Malgré les travaux dont ce principe colorant a été l'objet, il s'en faut de beaucoup que nous connaissions le dernier mot sur sa véritable nature dans les différents états où il existe dans le quercitron; c'est donc encore un nouveau sujet fort intéressant à étudier, les travaux qu'on entreprendrait ne dussent-ils avoir pour résultat que d'établir d'une manière positive les propriétés de cette matière colorante.

### *Gaude.*

§ 411. La gaude qu'on trouve dans le commerce, est une plante herbacée appartenant à la famille des caprifoliées, et désignée par les botanistes sous la dénomination de *reseda luteola*. Quoique la matière colorante se trouve répandue dans toute la partie de la plante, elle est spécialement accumulée dans les feuilles terminales et dans les enveloppes de la graine. Avant l'introduction du quercitron en Europe, la gaude était uniquement employée à la production des jaunes dits *bons teints*, mais maintenant il est rare qu'on s'en serve dans les fabriques d'indienne ; les teinturiers seuls en font encore usage.

La gaude renferme une matière colorante qui se rapproche assez de celle du quercitron; elle est aux autres couleurs jaunes ce qu'est la matière colorante de la garance aux autres couleurs rouges. M. Chevreul en a isolé le principe colorant, auquel il a donné le nom de *lutéoline*, du nom spécifique de la plante.

La lutéoline est susceptible d'être sublimée par la chaleur en aiguilles transparentes, d'un jaune tendre ou foncé, selon leur grosseur, et d'un aspect velouté. Sa réaction est acide ; elle est très peu soluble dans l'eau, qu'elle colore à peine : cependant la petite quantité de principe colorant qui s'y dissout suffit pour teindre en beau jaune verdâtre ou jonquille les étoffes mordancées en alumine qu'on plonge dans ce bain, pourvu qu'on en élève un peu la température. Cette matière colorante est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Par les oxides alcalins elle prend peu à peu, au contact de l'air, une belle nuance jaune d'or, qui passe au roux par l'absorption d'une plus grande quantité d'oxigène. Elle décompose les acétates aluminique, plombique, cuivrique, et même l'alun, en produisant des laques jaunes. Elle donne avec les sels ferriques un précipité olivâtre; sa solution aqueuse, rendue acide, se précipite ; mise en contact avec l'acide sulfurique concentré, elle se comporte comme la matière colorante de la garance, c'est-à-dire qu'elle se dissout

dans ce véhicule, et que, précipitée par l'eau, elle n'éprouve aucune altération. En reconnaissant à la lutéoline ces divers caractères, on peut jusqu'à un certain point s'expliquer les propriétés que l'on constate dans une décoction de gaude.

En laissant digérer pendant 15 minutes une partie de cette matière première dans 10 parties d'eau bouillante, on obtient une liqueur qui, filtrée à chaud, abandonne par le refroidissement des flocons d'un jaune brun tirant à l'olivâtre, et qui, d'après M. Chevreul, sont formés de *lutéoline*, d'une matière cristallisable blanche, d'une matière azotée, d'oxide de fer, de chaux et de silice. La liqueur séparée de ce dépôt par filtration est d'un jaune un peu roux, douée d'une saveur à la fois douce et amère, et d'une odeur particulière et désagréable; M. Chevreul y a constaté, savoir :

1° Une matière non azotée, qui donne de la viscosité à l'eau;
2° Une matière azotée;
3° De la lutéoline;
4° Une matière colorante d'un jaune roux, qui est probablement de la lutéoline altérée;
5° Une matière saccharine;
6° Une matière amère, incolore, soluble dans l'eau et dans l'alcool;
7° Un principe odorant;
8° Un acide organique libre;
9° Du citrate calcique;
10° Du citrate magnésique,
11° Du phosphate calcique;
12° Du phosphate magnésique;
13° Du sulfate calcique;
14° Du sulfate potassique;
15° Du chlorure potassique;
16° Un sel organique à base potassique;
17° Un sel ammoniacal.

Cette même solution est faiblement acide aux papiers réactifs, et trouble légèrement une solution de gélatine. Les oxides

potassique, sodique et ammonique en font passer la nuance au jaune d'or un peu verdâtre; l'oxide barytique la précipite en jaune. Si ce même réactif ne précipite pas une solution de *lutéoline* pure, la cause en est sans doute que cette dernière, peu soluble dans son état d'isolement, ne s'y trouve pas dans la proportion nécessaire pour former le composé insoluble qui prend naissance dans l'infusion; l'alun ne la trouble que légèrement : il y a dans ce cas formation d'un dépôt jaune-grisâtre, que l'on doit toujours séparer avec soin, lorsqu'on veut obtenir, au moyen dela gaude, des laques d'un jaune pur. Le chlorure stanneux, et surtout l'acétate plombique, y produisent des précipités jaunes abondants. L'acétate cuivrique la précipite également, mais la couleur jaune de la laque qui en résulte vire au vert. Le sulfate ferrique lui donne une teinte olivâtre, mais le précipité ne se forme qu'à la longue. Tandis que les acides puissants précipitent cette matière colorante, l'acide acétique, au contraire, la dissout, et d'ailleurs elle est, de toutes les matières colorantes jaunes, celle qui résiste le mieux aux agents atmosphériques.

### *Fustet.*

§ 412. On vend dans le commerce, sous le nom de fustet, les parties ligneuses, séparées de leur écorce, d'un arbrisseau de la famille des térébinthacées, le *rhus cotinus*. Cette substance tinctoriale, dont on fait un grand usage dans les fabriques d'indienne, renferme une matière colorante soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau, qu'elle colore en jaune verdâtre, et qui, par l'ensemble de ses caractères, se rapproche beaucoup des solutions de quercitron et de bois jaune, mais qui s'en distingue essentiellement par la propriété dont elle jouit de se colorer en beau pourpre en présence des hydrates potassique, sodique, strontique, barytique, calcique ou ammonique, et de précipiter en rouge orangé par les acétates plombique et cui-

vrique. L'alun et le chlorure stanneux ne font qu'en rehausser la nuance. Le sulfate ferrique la colore en olive clair, et finit même par y produire un précipité floconneux brun. M. Chevreul n'a pu décider si cette couleur pourpre que lui donnent les bases provient de la matière colorante jaune, ou de la matière colorante rouge dont il a constaté l'existence dans le fustet. Toujours est-il qu'on a mis cette propriété à profit, surtout pour faire des verts foncés. (Voyez *Genres*, *Couleurs Vapeurs*.)

La décoction de fustet est à peu près analogue à la solution de son principe colorant.

### *Graines d'Avignon et de Perse.*

§ 413. Sous ces deux dénominations générales on vend les graines de plusieurs variétés ou espèces du genre *rhamnus ;* le *rhamnus infectorius* est l'espèce qu'on cultive particulièrement dans le midi de la France, en Espagne, en Italie et en Orient, pour les besoins des fabriques. Cette graine est récoltée un peu avant sa maturité : aussi conserve-t-elle toujours une couleur verdâtre; elle est d'autant moins estimée qu'elle est plus ancienne.

La graine dite *de Perse* n'est qu'une variété de la graine d'*Avignon* proprement dite, quoique plus grosse que cette dernière. Elle cède assez facilement à l'eau le principe colorant qu'elle renferme; la décoction d'une partie de cette graine dans 10 parties d'eau ne se trouble point par le refroidissement; mais nous avons observé que, conservée pendant un certain temps à l'abri du contact de l'air dans un flacon bouché, elle subit une espèce de fermentation muqueuse qui a pour effet la formation d'un précipité blanc abondant qui, par son aspect physique, ressemble assez aux granules de certaines matières amylacées. Ce précipité n'est autre chose que la matière colorante pure; car, lavé à l'eau froide, puis traité par l'eau chaude, il forme avec cette dernière un bain dans lequel on peut teindre en beau jaune des étoffes mordancées.

La solution de *rhamnine* (c'est le nom que l'on donne à la matière colorante de la graine de Perse) possède une saveur extraordinairement amère et une odeur *suî generis*. Son action sur le papier de tournesol est à peine sensible. Au contact des oxides potassique, sodique, ammonique, calcique, barytique et strontique, elle passe au jaune orangé, et la formation de quelques flocons y est même déterminée par les trois derniers. Elle n'est troublée ni par l'alcool ni par l'acétate plombique, et l'acétate cuivrique n'y produit qu'un léger précipité jaune sale. Le chlorure stanneux acide en fait virer la nuance au jaune verdâtre, sans la troubler beaucoup, et en général les acides ne lui font subir que des changements insignifiants.

### *Curcuma.*

§ 414. On donne le nom de *curcuma* à la racine de plusieurs plantes de la famille des *amomées* et du genre *curcuma*. Les espèces qui sont plus particulièrement employées sont le *C. longua*, et le *C. rotunda*. Cette substance tinctoriale est encore connue sous les dénominations de *terra merita* et de *safran d'Inde*. Ses racines doivent être grosses et pesantes, difficiles à casser, surtout quand elles sont nouvelles; elles doivent avoir l'aspect résineux dans leur intérieur, et n'être par conséquent ni vermoulues ni pulvérulentes. Très souvent on vend le curcuma en poudre fine, et alors il est de toute nécessité de s'assurer de sa pureté; le procédé indiqué p. 378 est sans contredit celui qu'on doit préférer pour ce genre d'essai; car, de toutes les matières colorantes jaunes, celle du curcuma étant la seule qui puisse se fixer sur les tissus sans le concours des mordants, il suffit de l'imprimer directement sur une étoffe de soie pour être à même d'en apprécier la richesse et la pureté, puisque dans les mêmes circonstances les matières étrangères qui pourraient y être mêlées ne se fixeraient pas.

MM. Vogel et Pelletier, qui ont fait l'analyse du curcuma, l'ont trouvé formé :

1° De ligneux ;
2° D'une fécule amylacée ;
3° D'une matière colorante jaune (curcumine, Chevreul) ;
4° D'une matière colorante brune analogue à celle de beaucoup d'extraits ;
5° D'une petite quantité de gomme ;
6° D'une huile volatile odorante très âcre ;
7° Enfin, d'un peu de chlorure calcique.

John, qui a aussi analysé cette racine, lui assigne la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Huile volatile jaunâtre. . . . . . . . . | 1 partie. |
| Résine brune jaunâtre. . . . . . . . . | 10 à 11 parties. |
| Matière extractive teignante. . . . . . | 11 à 12 — |
| Gomme. . . . . . . . . . . . . . . . . . | 14 parties. |
| Bois soluble dans une lessive alcaline. | 57 — |
| Sels organiques et inorganiques. . . . . | 7 — |

La racine de curcuma ne cède que difficilement à l'eau, même lorsque celle-ci est chaude, toute la matière colorante qu'elle renferme ; au contraire, l'alcool, l'éther, les huiles grasses et essentielles la dissolvent très bien. C'est de toutes les matières colorantes jaunes la plus sensible à l'action des alcalis; tous, sans exception, la dissolvent, mais en formant avec elle des combinaisons d'un rouge brun plus ou moins foncé. Les composés auxquels elle donne naissance en s'unissant aux oxides métalliques sont plutôt rouges que jaunes ; c'est ainsi qu'en ajoutant du chlorure stanneux à une solution alcoolique de *curcumine*, on obtient un précipité rougeâtre, en y ajoutant de l'acétate plombique, un précipité rouge-maron, et enfin des précipités jaunes-rougeâtres en y mélangeant des sels argentiques et mercuriques. Elle colore en brun les sels ferriques, mais ne les précipite pas.

Les acides faibles n'ont généralement d'autre effet sur la *curcumine* que d'en maintenir la nuance au jaune clair ; quant aux acides concentrés, ils agissent sur elle comme sur l'hématine, (p. 399), c'est-à-dire que quand ils se trouvent en excès en présence de ce principe colorant, ils en foncent la nuance et la font passer au rouge. L'acide acétique concentré est le seul acide capable de la dissoudre sans produire cet effet.

## *Rocou.*

§ 415. Sous les noms de *rocou* et de *roucou*, on trouve dans le commerce un produit de fabrication exotique qu'on retire de la graine d'un arbuste, le *bixa orellana*, de la famille des *Liliacées*, originaire de l'Amérique. On écrase d'abord les graines du rocouyer, puis on les met dans une cuve avec la quantité d'eau nécessaire pour les submerger. Après une macération de quelques semaines, on fait subir à la masse un lavage par décantation qui a pour effet d'enlever à la pulpe toute la matière colorante qu'elle contient, et qu'on laisse ensuite déposer. On recueille le dépôt, on le met dans une chaudière, et au moyen d'une chaleur ménagée on lui donne la consistance d'une pâte qu'on expose en dernier lieu au soleil pour en achever la dessiccation.

On suit encore d'autres procédés pour la préparation du rocou : mais il nous semble tout-à-fait inutile de les faire connaître ici : en parlant de la préparation de cette matière, nous avions simplement pour but de faire comprendre que, sa composition pouvant varier comme celle des indigos, il importe toujours d'en faire l'essai.

On peut constater la richesse du rocou par le procédé de teinture, § 378 ; mais, en raison de la propriété qu'il possède d'être très soluble dans les alcalis caustiques, on peut aussi facilement le doser. A cet effet, on en traite jusqu'à épuisement complet un poids donné par une solution d'hydrate potassique ;

la liqueur alcaline, saturée par un acide, abandonne la matière colorante qu'elle tenait en dissolution, et il suffit de recueillir celle-ci, de la laver, de la dessécher, puis de la peser, pour savoir combien le poids de rocou mis en essai renferme de matière colorante. On peut aussi appliquer à cet essai le procédé indiqué § 377, p. 420. En incinérant le rocou du commerce, on doit obtenir, terme moyen, 8 à 11 p. 0/0 de cendres.

Il paraît, d'après toutes les expériences qui ont été faites sur le rocou, qu'il renferme au moins deux principes colorants : un *principe jaune*, soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther sulfurique, et un *principe rouge*, à peine soluble dans l'eau, et très soluble, au contraire, dans l'alcool et dans l'éther. Cette substance se dissout dans les alcalis (Chevreul). Un caractère qui la distingue essentiellement des autres matières colorantes jaunes, c'est que, traitée par l'acide sulfurique concentré, elle passe au bleu d'indigo (Boussingault). Du reste, peu soluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool et dans les huiles essentielles.

### *Santal.*

§ 416. Le santal est le bois du *pterocarpus santalinus*, et nous vient de l'Inde. On l'emploie particulièrement en teinture. Vogler (*Journal de Physique*, t. XXXVII, p. 272) avait déjà constaté que le principe colorant de ce bois se dissout à peine dans l'eau, et que ses véritables menstrues sont les solutions alcalines et l'alcool. Dans le tome LXXIX, p. 269, de la même collection, Pelletier démontre que cette matière colorante, quoique analogue aux résines sous beaucoup de rapports, en diffère cependant assez pour qu'on la considère comme un corps particulier, dont les caractères principaux sont d'être presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans l'acide acétique, dans la solution des oxides alcalins (oxides potassique, sodique et ammonique), et de pou-

voir toujours être séparée de ces dernières solutions au moyen des acides sans avoir subi d'altération ; elle est très peu soluble dans les huiles grasses et volatiles ; l'huile de lavande seule en dissout une petite quantité. En dissolution dans l'acide acétique, la *santaline* se comporte envers les substances animales comme une véritable matière astringente, c'est-à-dire qu'elle se combine avec elles et ne peut plus en être séparée. On s'explique ainsi pourquoi les taches que la *santaline* produit sur la peau sont si difficiles à enlever.

Une solution alcoolique de santaline en contact avec des dissolutions salines donne des précipités différemment colorés.

| | |
|---|---|
| Avec les sels stanneux le précipité est de couleur | pourpre. |
| Avec les sels plombiques il est. . . . . . . . . . | violet. |
| Avec les sels ferriques . . . . . . . . . . . . . . | violet foncé. |
| Avec les sels mercureux . . . . . . . . . . . . . | rouge écarlate. |
| Enfin, avec les sels argentiques. . . . . . . . . | rouge brun. |

M. Pelletier a fait l'analyse de la santaline, et l'a trouvée formée de $C^{16}$ $H^{16}$ $O^{3}$ ; par conséquent son poids atomique serait égal à 1595,0 (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLI, p. 193-194.)

*Chica.*

§ 417. On retire le *chica* du *bignognia chica*, en faisant bouillir dans l'eau les feuilles de cet arbre. Quand on juge que l'ébullition a été suffisamment prolongée, on passe cette décoction au travers d'un linge ; le liquide, en se refroidissant, laisse déposer une fécule rouge qu'il tenait en suspension. On lave avec soin cette fécule, puis, avant qu'elle soit sèche, on la met dans des moules pour lui donner la forme de sphères comprimées (Boussingault).

Le chica est sans saveur, sans odeur et capable de prendre le poli métallique par le frottement. Il se dissout dans l'alcool, dans l'éther, dans les lessives alcalines, ainsi que dans les corps

gras; c'est même à l'aide de ces derniers agents que les Indiens s'en teignent la peau en rouge.

*Orcanette.*

§ 418. La racine d'orcanette (*Anchusa tinctoria*) renferme une assez grande quantité de matière colorante rouge-violetée qui est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, dans l'éther sulfurique, dans les huiles grasses et essentielles, enfin dans les solutions alcalines. On peut toujours l'isoler de ces dernières au moyen d'un acide qui met en liberté le principe colorant, l'*anchusine*, en s'emparant de la base. L'acide acétique fait exception, car il dissout très bien cette matière colorante; mais la solution qu'il forme avec elle ne possède point, comme celle de la santaline, la propriété de précipiter les matières animales. En traitant l'orcanette par une dissolution d'oxides alcalins (oxides potassique, sodique, barytique et calcique), on obtient des dissolutions colorées d'un beau bleu. Toutes les dissolutions métalliques précipitent l'*anchusine* de ses combinaisons avec les bases alcalines, savoir :

Les sels stanneux, en donnant un précipité violet.
Les sels stanniques, en donnant un précipité rouge cramoisi.
Les sels mercuriques, en donnant un précipité couleur de chair.

Les sels aluminiques forment avec cette matière colorante un précipité d'un bleu violacé qu'on emploie pour produire de très beaux fonds lilas sur le calicot; les sels ferriques, des laques d'un beau violet foncé.

D'après M. Pelletier, l'*anchusine* serait formée de $C^{17}$ $H^{20}$ $O^{4}$; par conséquent son équivalent serait de 1799.

*Orseille.*

§ 419. Sous les noms d'*orseille en pâte*, d'*orseille de terre*, d'*orseille de mer*, des *iles des Canaries*, et enfin d'*herbes du*

*cudbeard* et de *Persico*, on vend une espèce de pâte plus ou moins molle qui est le résultat d'une préparation que l'on fait subir aux *lichens*. D'après Vartrig, qui a fait un travail très étendu sur cette matière, il n'existerait pas moins de 150 espèces de lichens capables de produire cette substance tinctoriale. Les espèces les plus généralement employées à cet effet sont, pour l'*orseille de terre*, le *variolaria orcina* (ou parelle), le *variolaria aspergilla*, le *variolaria dealbata* et le *lichen corralinus;* pour l'*orseille de mer*, le *lichen rocella*.

Aucune de ces plantes ne renferme de matière colorante; mais celle-ci se forme par leur concours, sous l'inflence de certains agents connus depuis longtemps; car nous trouvons dans le travail de Vartrig, qui date de la fin du siècle dernier, et dans le traité de Hellot, que l'ammoniaque et l'air sont indispensables à la formation de cette couleur. Le dernier a même indiqué l'ammoniaque comme moyen de reconnaître si un lichen est propre à la fabrication de l'orseille. Il propose de réduire en poudre le lichen, et de le mettre dans un vase avec un peu de chlorure ammonique, d'humecter ensuite le tout au moyen d'un mélange formé de parties égales d'ammoniaque liquide et d'eau de chaux. Pourvu que l'air ne se renouvelle pas, il y a toujours, au bout de 6 à 7 jours, formation d'une couleur rouge lorsque le lichen est de nature à constituer de l'orseille. Tous les procédés employés à la préparation en grand de l'orseille reposent sur le même principe. (Voyez à ce sujet le travail de M. Coq, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXXI, p. 258.)

Si une longue expérience avait démontré la nécessité de l'air et de l'ammoniaque pour la formation de ce produit coloré, il restait toujours à résoudre une question plus importante encore, celle de savoir sur quel principe des lichens agissent ces deux agents; c'est à M. Robiquet qu'appartient l'honneur de l'avoir résolue. Sous le titre modeste d'*Essai analytique des lichens de l'orseille* (*Ann. de Ch. et de Ph.*, t. XLII, p. 236,

et t. LVIII, p. 320) (1), ce chimiste a fait connaître l'existence de l'*orcine*, matière incolore, parfaitement bien définie et cristallisée, de laquelle dérive la substance tinctoriale connue depuis longtemps sous la dénomination d'*orseille*.

L'*orcine*, tout-à-fait neutre au papier réactif, est douée d'une saveur sucrée légèrement nauséabonde ; elle subit l'action de la chaleur sans se décomposer, attendu qu'à la température de 280 à 290° elle se volatilise sans laisser de résidu. Durant ce changement d'état elle abandonne son eau d'hydratation, qu'elle reprend peu à peu lorsqu'elle est exposée à l'air humide ; elle est très soluble dans l'eau, dont elle peut être séparée sous forme de prismes quadrangulaires aplatis. Si, par sa saveur sucrée et par la propriété qu'elle a de se dissoudre dans l'eau et d'y cristalliser, l'orcine se rapproche des sucres, elle s'en éloigne en ce qu'elle est volatile; que, traitée par l'acide nitrique, elle ne fournit pas comme eux d'acide oxalique ; enfin en ce qu'elle est complétement précipitée de sa solution aqueuse par l'acétate tri-plombique, en formant avec la base de ce sel des combinaisons dont on peut expulser des proportions d'eau variables. De toutes les réactions que subit l'orcine, la plus remarquable est, sans contredit, celle qu'exercent sur elle l'air et l'ammoniaque. Ces agents lui font éprouver des modifications comparables à celles que nous avons étudiées, p. 269,

---

(1) M. Robiquet, en traitant convenablement le *variolaria dealbata*, qui sert à la préparation de l'orseille, en a retiré, outre le tissu cellulaire :

1° Une matière azotée ;
2° Une substance grasse et résineuse ;
3° Une espèce de gomme ;
4° De l'oxalate calcique ;
5° De la varioline ;
6° De l'orcine.

en traitant de l'acide gallique. Ainsi, quand on l'a pulvérisée et qu'on la met sous une cloche à côté d'un vase rempli d'ammoniaque liquide concentrée, elle se colore en rouge brun foncé au bout de 30 à 40 heures. Si après ce laps de temps elle est exposée de nouveau à l'air, elle prend à la longue la nuance violet foncé que nous connaissons à l'orseille. M. Robiquet, d'une part, et M. Dumas, d'une autre, ont étudié la transformation qui s'opère de l'*orcine* en *orcéine* par la fixation d'une certaine quantité d'oxigène et de nitrogène et par l'élimination de 2 éq. de carbone et de 4 éq. d'hydrogène.

En admettant que la composition de l'*orcine* soit. . $C^{18}\ H^{20}\ O^{5}$
Celle de l'*orcéine* serait . . . . . . . . . . . . . . . $C^{16}\ H^{18}\ O^{7}\ N^{2}$

On voit d'après ces formules que $N^2$ ne pouvant provenir que de l'ammoniaque, on devrait retrouver dans l'orcéine $H^{26}$ ; or, comme il ne s'en trouve que $H^{18}$, il y aurait 8 volumes d'hydrogène qui se trouveraient éliminés sous un état quelconque. Est-ce sous forme d'eau ou en combinaison avec les deux éq. de carbone qui se trouvent également expulsés de l'orcine ? On l'ignore. M. Dumas pense que dans cette transformation l'action de l'air et de l'ammoniaque donne encore naissance à un produit autre que l'orcéine, mais qui échappe.

Kane (*Annales de Chimie et de Physique*, t. II, 5, 129, 3$^{e}$ série) a publié un travail très étendu sur les lichens, dans lesquels il n'aurait pas découvert moins de 5 substances : 1° l'*érythriline*; 2° l'*érythrine*; 3° l'*érythine amer*; 4° le *télérithin*; 5° la *rocelline*. Comme l'analyse critique du travail de M. Kane se trouve dans les *Comptes-rendus* de Berzélius, Paris, 1843, nous sommes dispensé d'entrer dans de plus grands détails à ce sujet.

En traitant les lichens *rocella* et *dealbata*, Heern en a extrait une substance insoluble, à laquelle il a donné le nom d'*érythrine*, qui, selon lui, concourrait à la formation de la couleur de l'orseille.

La matière colorante de l'orseille (l'orcéine) est soluble dans l'eau et dans l'alcool, qu'elle colore en violet plus ou moins foncé. Sa solution aqueuse, conservée dans des vases bien clos, ne tarde pas à se décolorer par suite d'une espèce de fermentation ; mais, exposée au contact de l'air, elle reprend toute sa couleur. Sa solution alcoolique ne présente pas ces variations. Le sulfide hydrique se combine à cette matière colorante et en enlève la couleur qui reparaît avec toutes ses propriétés dès qu'on fait disparaître ce gaz. L'*orcéine* est précipitée par les acétates métalliques et par le chlorure stannique ; elle forme avec eux des laques de nuances assez variées, mais qui n'ont pas de stabilité.

La couleur dite de tournesol provient aussi d'une préparation que l'on fait subir aux lichens (voyez à ce sujet le travail de M. Joly, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 111). Cette coulenr n'est pas employée en teinture ; on ne s'en sert que pour faire du papier à réactif.

## *Cachou.*

§ 420. Le *cachou* est le suc naturel ou artificiel et épaissi de plusieurs plantes de la famille des légumineuses, et spécialement de celles qui appartiennent au genre *mimosa*. Cet extrait, qui portait anciennement le nom impropre de *terre du Japon*, se fabrique dans l'Inde, d'où on le tire sous les dénominations de *cachou Bombay* et de *cachou Bengale*. Ces deux principales espèces comprennent 7 variétés :

1° Cachou en boules ;
2° — en pains orbiculaires ;
3° — en pains carrés ou cachou en manière d'écorce d'arbre ;
4° — en pains parallélipipèdes, noirs et mucilagineux ;
5° — en pains bruns siliceux du commerce ;
6° — en pains cubiques ;
7° Enfin, cachou en masse.

La première est la plus rare et ne se rencontre que dans les droguiers. Elle est en boules de 100 à 120 grammes, dont la cassure est terne et rougeâtre avec marbrure. On remarque souvent à la surface de ces boules des fragments des glumes de riz ordinairement employées pour les empêcher d'adhérer aux surfaces des corps sur lesquels on les dessèche. La saveur de ce cachou est astringente, avec un arrière-goût sucré très agréable.

La deuxième espèce est en pains de 60 à 80 grammes, fort aplatis; elle est plus dure et plus dense que les précédentes et d'une cassure plus luisante.

La troisième est en pains carrés de 55 millimètres de côté, sur 25 millimètres d'épaisseur, formés de couches parallèles et stratiformes qu'on peut séparer les unes des autres. Cette variété ne contient pas de glumes de riz.

La quatrième espèce ressemble beaucoup à la troisième par la forme de ses faces, qui sont cependant un peu plus petites, et par son aspect extérieur; mais elle en diffère par le noir luisant qu'elle présente à l'intérieur et par une saveur plutôt mucilagineuse que franchement astringente.

La cinquième est en pains aplatis ou globuleux, d'un poids qui s'élève jusqu'à 500 grammes; elle est brune et uniforme dans toutes ses parties; la cassure en est compacte et luisante; on remarque souvent dans sa masse des grains siliceux.

La sixième est en cubes de 14 millimètres de côté; la pâte en est uniforme, d'un brun foncé à l'extérieur et pâle à l'intérieur. Traitée par l'eau, elle laisse un résidu insoluble formé de matière féculacée, et dont le poids est quelquefois égal à la moitié de celui du cachou. Au dire de plusieurs voyageurs, cette variété serait le produit d'une préparation frauduleuse. Il en existe une sous-variété dont les cubes sont de dimensions doubles, qui se dissout presque entièrement dans l'eau et dont la partie insoluble n'est qu'une résine très fusible et très soluble dans l'alcool.

La septième est la plus répandue dans le commerce. D'après Roxbur, elle serait un suc naturel qu'on retirerait du *Butea frondosa*, au moyen d'incisions faites au tronc de cet arbre. Qu'il ait été rendu solide par une évaporation au soleil ou à feu nu, il est d'un brun rougeâtre ou noirâtre. La cassure en est luisante et uniforme. On le vend en pains de 16 à 25 centimètres de longueur et de 10 centimètres de largeur, enveloppés dans les feuilles mêmes de l'arbre qui le produit. Le plus souvent ces pains, en se soudant entre eux, forment des conglomérats du poids de 50 à 60 kil. Dans 100 parties d'un tel cachou on trouve 84 parties de matière soluble.

Comme les cachous du commerce peuvent renfermer des matières terreuses et des substances étrangères, on doit toujours les essayer par le procédé indiqué p. 420, pour connaître la quantité de cendres, ordinairement de 7 à 12 p. 0/0, qu'ils fournissent, et quand il s'agit d'estimer la nature et l'intensité de leurs nuances, par le procédé général indiqué § 378, mais en prenant en considération les procédés employés pour la fixation de cette matière colorante, et que nous indiquerons plus loin. (Voyez *Couleur cachou.*)

Le cachou, par la propriété dont jouit son infusion de précipiter une solution de gélatine, a eté envisagé comme composé essentiellement de tannin; Davy en a, en effet, retiré de 48 à 55 p. 0/0. Nous avons déjà eu occasion de faire remarquer, p. 253, que les substances tannantes qui se trouvent dans différents corps, et notamment dans le cachou, ne peuvent pas toutes être assimilées à celle de la noix de galle, quoiqu'elles aient avec elle beaucoup de rapport. (Voyez Berzélius, *Traité de Chimie.*) Ce qui distingue éminemment le tannin du cachou de celui que renferme la noix de galle, c'est qu'il ne forme pas d'acide gallique, qu'il colore les sels ferriques en vert, et donne naissance, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, à des combinaisons solubles, et avec le baryte, la strontiane et la chaux à des combinaisons qui se colorent en

devenant promptement insolubles, et enfin parce qu'il ne précipite pas les solutions d'émétique.

D'après les travaux qui ont été faits dans ces dernières années, cette matière première ne contiendrait pas seulement du tannin. M. Rung, en combinant le cachou avec une base salifiable et en traitant ce composé par l'éther, en a retiré en outre un produit cristallin très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et qui, décomposé par les acides, forme une substance tannante particulière. M. Schwamberg, qui s'est aussi occupé de cette intéressante question, a isolé du cachou trois acides, l'acide *catéchique*, qu'il appelle aussi *catéchine* en raison de sa faible réaction acide, l'acide *japonique* et l'acide *rubinique*.

La formule de l'acide catéchique $= C^{15}\ H^{10}\ O^{5}$ à l'état anhydre.
Son équivalent. . . . . . . . . $=$ 1683,94

On obtient cet acide en épuisant le cachou par des lavages à l'eau froide, et en traitant le résidu par l'alcool ; la liqueur qui provient de ce traitement, abandonnée à elle-même dans un lieu frais, laisse déposer une poudre qu'on exprime entre des feuilles de papier, et qu'on purifie au moyen de l'oxide plombique, qui lui est ensuite enlevé par le sulfide hydrique.

M. Buchner donne un procédé qui diffère peu de celui de M. Shwamberg. Il traite par l'eau bouillante le résidu insoluble dans l'eau froide, sature à chaud la liqueur par l'acétate plombique, et laisse déposer. Il se forme, par le refroidissement, des aiguilles de *catéchine*.

La formule de l'acide japonique $= C^{12}\ H^{8}\ O^{4}$
Son équivalent. . . . . . . . . $=$ 1249,92

Pour obtenir cet acide, on ajoute à une solution de cachou, de l'oxide potassique, sodique ou ammonique ; au contact de l'air la liqueur devient d'abord rouge, puis noire, et forme un précipité abondant d'acide japonique, dès qu'on y verse du chloride hydrique en léger excès.

La formule de l'acide rubinique $C^{18}\ H^{12}\ O^{9}$
Son équivalent. . . . . . . . . 2350,75

Cet acide se forme lorsqu'on dissout le cachou dans le carbonate sodique et qu'on abandonne la dissolution à une évaporation spontanée, sans le concours de la chaleur. On obtient ainsi une masse rouge, solide, que M. Schwamberg prétend n'être qu'un mélange de rubinate et de carbonate potassiques. Pour enlever le dernier, ce chimiste conseille de dissoudre cette masse rouge dans l'eau, et d'y ajouter assez d'acide acétique pour saturer l'excès de carbonate potassique. Le liquide une fois filtré donnerait par son mélange avec l'alcool un précipité de rubinate potassique qui n'aurait besoin que d'être lavé avec ce même véhicule pour être débarrassé de l'acétate qui l'accompagne.

Enfin, d'après les travaux que M. G. Schwartz a publiés dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XII, p. 373; t. XIII, p. 297; t. XIV, p. 191, le cachou renfermerait un principe colorant jaune. Cette opinion repose sur une expérience bien simple, qui consiste à plonger une toile mordancée dans un bain de cachou chauffé à la température de 40 à 45°. Dans cette circonstance les mordants fixés sur la toile se teignent, savoir, ceux d'alumine en jaune foncé et ceux de fer en olive, comme il arrive avec les autres matières colorantes jaunes. Celle dont nous parlons est très oxidable, car dès qu'on ajoute à une dissolution de cachou des substances telles que l'acétate cuivrique, le bain devient plus foncé et teint alors en couleur bois les mordants qu'il teignait primitivement en jaune, et en cannelle ceux qu'il teignait en olive.

Le bichromate potassique oxide cette matière colorante au point de lui faire perdre la propriété de teindre, et cette particularité s'explique par ce fait que la matière colorante, en s'oxidant, se combine avec l'oxide ou avec le suroxide chromique, produit de la réduction de l'acide chromique, et forme avec

lui une combinaison insoluble dans la potasse et dans la soude, soluble en partie seulement dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique, et par conséquent impropre à la teinture.

Il est à regretter que nos connaissances sur la constitution chimique du cachou soient si bornées que nous n'ayons d'idées précises ni sur le lien qui unit les différentes matières colorantes qu'on en extrait, et que tout porte à considérer comme les produits de transformations subies par une substance primitive encore indéterminée, ni sur les rapports qu'elles peuvent avoir avec la substance désignée jusqu'à ce jour sous le nom de *tannin du cachou* ou d'acide *mimo-tannique*.

### *Harmaline.*

§ 421. Il a été fait grand bruit, dans ces derniers temps, de la découverte d'une substance colorante retirée de la semence du *peganum harmala*, et qui, au dire de M. Gobel (1) et de M. Fritzch (2), qui ont été les premiers à appeler l'attention des chimistes sur cette semence, devait remplacer la garance tant sous le rapport de la richesse colorante que sous celui de la vivacité des teintes. On est bientôt revenu de ce premier engouement, car l'intérêt qui s'attache encore à cette matière colorante est dû bien plus aux circonstances qui président à sa formation qu'aux applications qu'il est possible d'en faire dans l'impression ou même dans la teinture.

MM. H. Schlumberger et D. Dollfus ont publié, dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XVI, p. 541, une note fort intéressante sur cette matière. Après avoir vainement recherché le principe colorant de la graine d'harmala, et s'être assurés que la matière colorante n'y existe pas toute formée, ces deux fabricants ont eu l'idée de faire subir à cette semence un traitement à peu près analogue à celui auquel

(1) *Revue scientifique*, t. VII, p. 370.

(2) *Journal de l'Institut*, janvier 1841.

on soumet les lichens pour en obtenir l'orseille, et ils ont eu la satisfaction de développer la substance de couleur rouge qu'avaient découverte M. Gobel et M. Fritzch.

Ayant humecté avec 15 parties d'eau et 7 parties d'ammoniaque liquide 10 parties de graine de peganum, ils les abandonnèrent pendant 4 à 5 jours au contact de l'air pour faciliter le développement de la matière colorante. Le tout fut mis alors en macération dans l'alcool, qui se chargea d'abord d'une couleur jaune foncée et verdâtre. Celle-ci enlevée par une décantation du liquide, ils obtinrent du résidu ; en le traitant par une nouvelle quantité d'alcool, une liqueur d'un rouge foncé pur, et en répétant les mêmes traitements jusqu'à épuisement de la semence, ils trouvèrent, après avoir expulsé l'alcool, un résidu de matière colorante de 16 p. 0/0 du poids de la graine employée, résidu composé d'une matière jaune et d'une matière rouge, qu'ils séparèrent au moyen de l'ammoniaque, qui dissout la première en précipitant la seconde. Cette matière jaune en dissolution présente un phénomène physique très singulier ; elle est jaune par transmission, et d'un vert jaune foncé par réflexion. Quant à la matière colorante rouge, elle est soluble dans l'acide sulfurique à 1,6, sans subir d'altération ; elle se dissout également, même à froid, dans l'acide acétique ; elle est peu soluble dans l'éther.

Des expériences qu'ont faites MM. H. Schlumberger et D. Dollfus, en vue d'appliquer cette matière colorante à la teinture, il résulte qu'elle se comporte tout autrement que la garance, puisque, d'une part, elle ne teint ni les mordants de fer, ni les mordants d'alumine, ni les mordants d'étain, et que, d'une autre, elle se fixe directement sur les étoffes de coton, de soie et de laine, sans le concours d'un auxiliaire ; quand elle est imprimée sur tissu, une exposition au soleil la fait en peu de jours passer au jaune, et elle se détache complétement de l'étoffe dans un bain de savon bouillant. La chaleur ne l'altère pas moins que le savon et la lumière.

Cette matière colorante se formant dans des conditions comparables à celles où se produit la matière colorante de l'orseille, il est à désirer qu'on parvienne à connaître le principe qui, dans la graine de peganum, se modifie sous la double influence de l'air et de l'ammoniaque, pour donner naissance aux deux matières colorantes jaune et rouge dont nous venons de parler

*Paille de mil.*

§ 422. Dans un rapport fait à la Société industrielle de Mulhouse (1), au sujet de plusieurs substances que lui avaient envoyées MM. Jaubert et Galès, M. H. Schlumberger a signalé la paille de mil (cochenille africaine) comme la seule de ces substances qui fût digne de fixer l'attention de M. le ministre du commerce. Donnons un abrégé de ce rapport : cette paille, de couleur grenat foncé et tachetée par place d'un gris jaunâtre, a de 1 à 2 centimètres de diamètre, et de 2 à 4 décimètres de longueur. L'eau froide est sans action sur elle ; l'eau chaude, au contraire, la dissout en partie en principe colorant. La liqueur provenant d'une décoction de cette paille est d'un brun vineux, et laisse déposer par le refroidissement ce qui s'est dissous de la matière colorante. Cette dernière est soluble dans l'acide sulfurique concentré, qu'elle colore en orange doré. L'alcool se charge aussi facilement, surtout à chaud, de ce principe colorant. Si à une semblable solution alcoolique on ajoute de l'eau, la liqueur ne se trouble pas d'abord ; ce n'est qu'au bout d'un certain temps qu'elle devient louche et laisse déposer des flocons rougeâtres.

Cette matière colorante en dissolution dans l'eau bouillante, mais surtout dans un mélange d'alcool et d'eau, teint les mordants de fer en noir et très difficilement en violet, les mordants d'alumine en couleur grenat très intense et très nourrie,

(1) *Bulletin de la Société industrielle*, t. XVI, p. 206.

les mordants stanniques en couleurs qui varient du rouge foncé au grenat, suivant la force du mordant et la quantité de matière colorante qu'il a absorbée. Les noirs sont doués d'une grande stabilité ; ils résistent parfaitement à l'action de l'air et du soleil, aux bains de savon, aux carbonates alcalins et aux acides. Les autres couleurs produites par cette substance sont beaucoup moins solides, et M. H. Schlumberger a conclu de l'ensemble des observations qu'il a faites en l'étudiant, qu'elle diffère essentiellement de la plupart des matières colorantes employées en teinture.

Les différents organes du *grenadier* sont envisagés depuis longtemps comme des substances astringentes capables de former des espèces d'encres virant à une teinte verdâtre ; il y a une quinzaine d'années que l'on formait avec les enveloppes du fruit des gris extrêmement brillants ; les feuilles produiraient au besoin le même usage. On emploie aussi avec succès l'écorce de la racine du même arbuste.

On a des notions assez nettes sur les propriétés de cette substance tinctoriale, qui, analogue au sumac par le tannin qu'elle renferme et au quercitron par sa matière jaune, permet de développer des effets qui tiennent de l'une et de l'autre de ces matières colorantes.

Nous ne parlerons point ici d'une foule d'autres substances tinctoriales dont l'étude n'est pas encore faite, mais en finissant ce chapitre nous devons appeler l'attention du fabricant sur la classe particulière des substances colorantes artificielles. Ces substances colorantes, en effet, qui n'ont point encore reçu d'application en toile peinte, sont appelées à jouer tôt ou tard un rôle parmi les couleurs d'application. Nous ne doutons pas, par exemple, que les couleurs si vives et si solides qui résultent des altérations que subissent dans des conditions déterminées la salicine et l'acide nitro-cuminique, que celles que produit l'acide nitrique en exerçant son action sur plusieurs

matières organiques, et notamment sur l'aloès et sur l'acide ombellique, ne soient un jour utilisées dans l'art qui nous occupe. (Voir dans tous les *Traités de Chimie* la formation de ces matières colorantes.

FIN DU PREMIER VOLUME.

# TABLE DES MATIÈRES

## CONTENUES DANS LE PREMIER VOLUME.

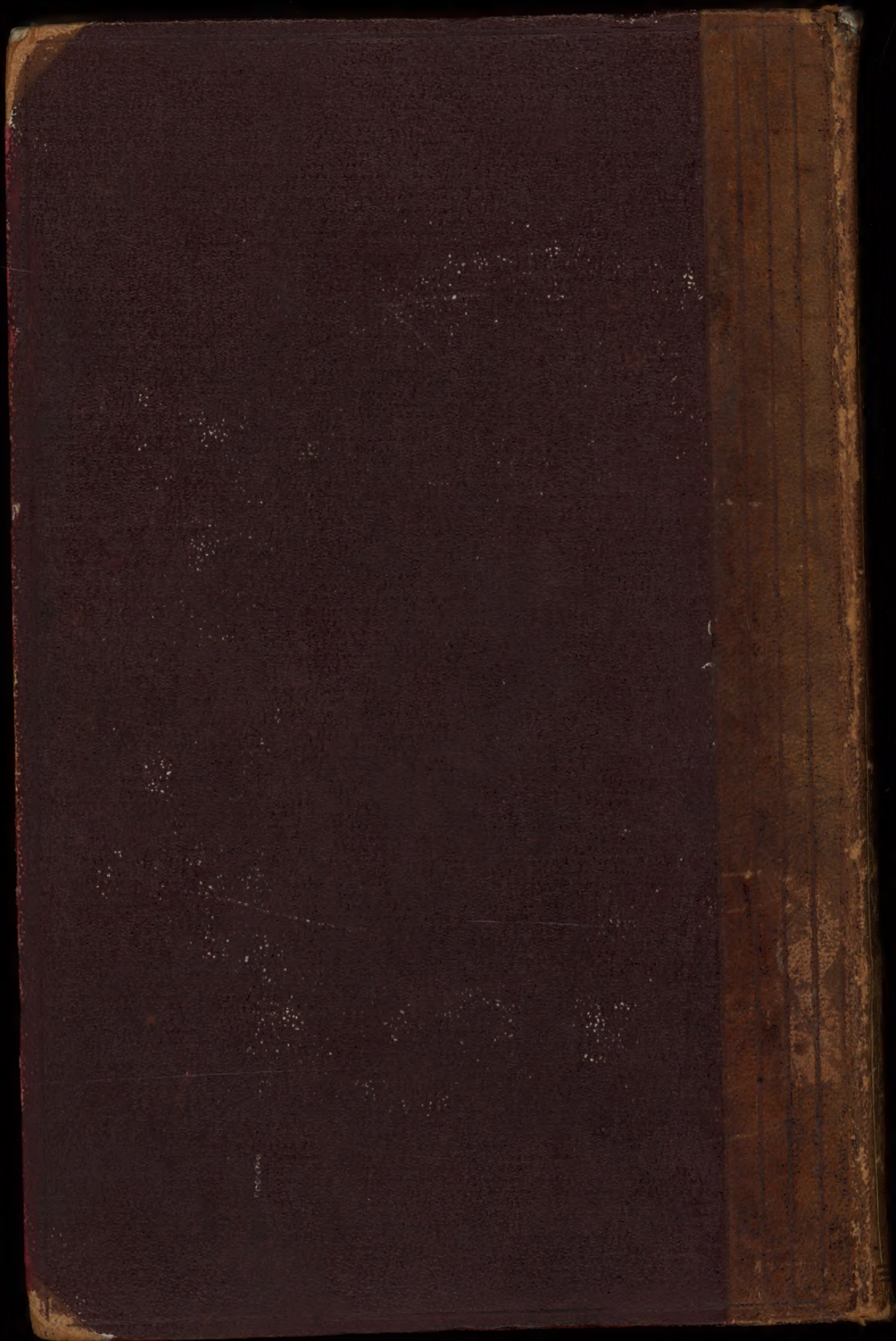
### PREMIÈRE PARTIE.

**Matières premières inorganiques.**

## DEUXIÈME PARTIE.

### Matières premières organiques.

FIN DE LA TABLE DU PREMIER VOLUME.



PERSOZ,
L'IMPRESSION
DES
TISSUS
I